



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Nowe modele obliczeniowe wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów sformułowanej w przestrzeni Hilberta

**Author:** Katarzyna Szopa

**Citation style:** Szopa Katarzyna. (2011). Nowe modele obliczeniowe wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów sformułowanej w przestrzeni Hilberta. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski  
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii

Rozprawa doktorska

Katarzyna Szopa

Nowe modele obliczeniowe  
wieloreferencyjnej metody sprzężonych  
klasterów sformułowanej  
w przestrzeni Hilberta.

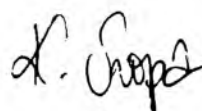
Promotor pracy  
prof. dr hab. Stanisław Kucharski  
Instytut Chemii  
Zakład Chemii Teoretycznej

Katowice 2011



Składam serdeczne podziękowania  
Panu prof. Stanisławowi Kucharskiemu  
za motywację, zaangażowanie  
i poświęcony mi czas.

Dziękuję także Rodzinie,  
a w szczególności Dziadkom,  
za wsparcie i wiarę,  
oraz Grzegorzowi za cierpliwość.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'K. Ciepła'.



# Spis treści

<b>1</b>	<b>Wstęp</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Formalizm drugiej kwantyzacji</b>	<b>13</b>
2.1	Podstawy teoretyczne . . . . .	13
2.2	Ujęcie cząstkowo-dziurowe . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Formalizm diagramatyczny</b>	<b>16</b>
3.1	Generowanie równań . . . . .	16
3.2	Faktoryzacja równań . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Metoda Hartree-Focka</b>	<b>19</b>
4.1	Metoda Hartree-Focka-Roothaana . . . . .	20
4.2	Metoda Hartree-Focka-Roothaana bez ograniczeń spinowych . .	23
<b>5</b>	<b>Metoda sprzężonych klasterów</b>	<b>25</b>
<b>6</b>	<b>Stosowane w pracy modele i aproksymacje metody sprzężonych klasterów</b>	<b>28</b>
6.1	Modele uwzględniające wzbudzenia pojedyncze i podwójne . . .	28
6.1.1	CCSD . . . . .	28
6.1.2	CC2 . . . . .	28
6.2	Modele uwzględniające wzbudzenia pojedyncze, podwójne i potrójne . . . . .	29
6.2.1	CCSDT . . . . .	29
6.2.2	CCSDT-1a . . . . .	29
6.2.3	CC3 . . . . .	30
6.2.4	CCSDT-3 . . . . .	30
6.2.5	CCSD(T) . . . . .	31
6.3	Modele uwzględniające wzbudzenia pojedyncze, podwójne, potrójne i poczwórne . . . . .	32
6.3.1	CCSDT(Q <sub>f</sub> ) . . . . .	32
<b>7</b>	<b>Metoda EOM-CC</b>	<b>33</b>
<b>8</b>	<b>Podstawy rachunku wieloreferencyjnego</b>	<b>35</b>
<b>9</b>	<b>Klasyfikacja poziomów jednoelektronowych</b>	<b>37</b>

<b>10 Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni Focka</b>	<b>39</b>
<b>11 Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni Hilberta</b>	<b>43</b>
11.1 Sformułowanie Jeziorskiego–Monkhorsta . . . . .	43
11.1.1 Kompletna vs. niekompletna przestrzeń modelowa . . . .	44
11.1.2 Warunek C Paldusa (C-condition) . . . . .	45
11.2 Sformułowanie Brillouina–Wignera w ujęciu Hubača i Pittnera .	47
11.3 Sformułowanie Mukherjee’ego . . . . .	51
<b>12 Równania metody JM-MRCCSDT</b>	<b>53</b>
12.1 Równania na amplitudy . . . . .	53
12.2 Hamiltonian efektywny . . . . .	55
<b>13 Realizacja programu</b>	<b>58</b>
<b>14 Wstępne zastosowania</b>	<b>68</b>
14.1 Metoda BW-MRCC . . . . .	68
14.1.1 Rodnik $CH_2$ . . . . .	68
14.1.2 Cząsteczka $O_2$ . . . . .	71
14.1.3 Cząsteczka $F_2$ . . . . .	72
14.1.4 Włączenie operatora $T_4$ . . . . .	77
14.2 Metoda JM-MRCC . . . . .	80
<b>15 Podsumowanie</b>	<b>85</b>
<b>16 Literatura cytowana</b>	<b>88</b>
<b>17 Załączniki</b>	
Diagramatyczny obraz równań metody HS-MRCCSDT	<b>95</b>
<b>A Człon główny</b>	<b>95</b>
A.1 Wkład do równań na amplitudy $T_1$ — postać sfaktoryzowana . .	95
A.2 Wkład do równań na amplitudy $T_2$ — postać sfaktoryzowana . .	95
A.3 Wkład do równań na amplitudy $T_3$ — postać sfaktoryzowana . .	96

<b>B</b>	<b>Człon renormalizacyjny</b>	<b>97</b>
B.1	Wkład do równania na amplitudy $T_1$	97
B.1.1	Amplituda $t_i^a$	97
B.1.2	Amplituda $t_{\mu}^a$	97
B.1.3	Amplituda $t_i^{\alpha}$	97
B.2	Wkład do równania na amplitudy $T_2$	98
B.2.1	Amplituda $t_{ij}^{ab}$	98
B.2.2	Amplituda $t_{\mu j}^{ab} (t_{ij}^{\alpha b})$	99
B.2.3	Amplituda $t_{\mu \nu}^{ab} (t_{ij}^{\alpha \beta})$	100
B.2.4	Amplituda $t_{\mu \nu}^{\alpha b} (t_{\mu j}^{\alpha \beta})$	101
B.2.5	Amplituda $t_{\mu j}^{\alpha b}$	101
B.3	Wkład do równania na amplitudy $T_3$	103
B.3.1	Amplituda $t_{ijk}^{abc}$	103
B.3.2	Amplituda $t_{\mu ij}^{abc} (t_{ijk}^{\alpha bc})$	104
B.3.3	Amplituda $t_{\mu \nu k}^{abc} (t_{ijk}^{\alpha \beta c})$	106
B.3.4	Amplituda $t_{\mu \nu \xi}^{abc} (t_{ijk}^{\alpha \beta \gamma})$	109
B.3.5	Amplituda $t_{\mu j k}^{\alpha bc}$	110
B.3.6	Amplituda $t_{\mu \nu k}^{\alpha bc} (t_{\mu j k}^{\alpha \beta c})$	113
B.3.7	Amplituda $t_{\mu \nu k}^{\alpha \beta c}$	117
B.3.8	Amplituda $t_{\mu \nu \xi}^{\alpha bc} (t_{\mu j k}^{\alpha \beta \gamma})$	119
B.3.9	Amplituda $t_{\mu \nu \xi}^{\alpha \beta c} (t_{\mu \nu k}^{\alpha \beta \gamma})$	120

## Spis tabel

1	Energia przejścia wertykalnego dla rodnika $CH_2$ wg różnych modeli metody BW-MRCC	69
2	Energia przejścia adiabatycznego do stanu $^1A_1$ dla rodnika $CH_2$ wg różnych modeli metody BW-MRCC	70
3	Energie wzbudzeń elektronowych dla cząsteczki $O_2$ wg różnych modeli BW-MRCC. Wymiar przestrzeni modelowej: 4. R=1.20739 Å. Baza: cc-pVDZ	72
4	Wartości energii potencjalnej dla cząsteczki $F_2$ uzyskane jedno-referencyjną i wieloreferencyjną metodą CCSDT-1a	77
5	Wkład operatora $\hat{T}_4$ do krzywej energii potencjalnej na przykładzie metody BW-MRCCSDT-1a [j.at.]. Cząsteczka $F_2$ , przestrzeń aktywna (1,1), baza cc-pVDZ.	78



6	Poprawki korelacyjne do energii stanu podstawowego cząsteczki $CH_2$ [j.at.]. Model MRCCSD. Przestrzeń aktywna HOMO-LUMO	80
7	Poprawki korelacyjne do energii stanu podstawowego cząsteczki $CH_2$ [j.at.]. Warianty z uwzględnieniem operatora $\hat{T}_3$ . Przestrzeń aktywna HOMO-LUMO. . . . .	82
8	Poprawki korelacyjne do energii stanu podstawowego cząsteczki $SiH_2$ [j.at.]. Model MRCCSD. Przestrzeń aktywna HOMO-LUMO.	83
9	Poprawki korelacyjne do energii stanu podstawowego cząsteczki $SiH_2$ [j.at.]. Warianty z uwzględnieniem operatora $\hat{T}_3$ . Przestrzeń aktywna HOMO-LUMO . . . . .	84

## Spis rysunków

1	Klasyfikacja poziomów jednoelektronowych. . . . .	37
2	Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki $F_2$ wg jednoreferencyjnej i wieloreferencyjnej metody CCSDT-1a . . . . .	73
3	Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki $F_2$ wg jednoreferencyjnej i wieloreferencyjnej metody CCSDT-3 . . . . .	74
4	Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki $F_2$ wg wieloreferencyjnej metody CC3 . . . . .	75
5	Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki $F_2$ wg jednoreferencyjnej i wieloreferencyjnej metody CCSDT . . . . .	76
6	Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki $F_2$ wg metod BW-MRCCSDT-1a, BW-MRCCSDT-1a(Q) oraz SRCCSDT-1a. . . .	79

# 1 Wstęp

Współczesna chemia kwantowa dysponuje dwiema podstawowymi klasami metod obliczeniowych: pierwsza związana jest z pojęciem funkcji falowej (WFT – Wave Function Theory) i oparta na równaniu Schrödingera, natomiast druga posługuje się pojęciem gęstości elektronowej (DFT – Density Functional Theory) i stosownymi dla niej równaniami. Obydwie klasy znajdują odrębne obszary zastosowań: metody WFT są preferowane w obliczeniach dokładnych, stosowanych do małych układów; podejścia DFT mają ogromne możliwości jeżeli chodzi o rozmiary cząsteczek, natomiast gorzej radzą sobie z dokładnością uzyskiwanych wyników. Zakresy zastosowań narzucają także profil rozwojowy powyższych metod.

Badania realizowane w ramach pracy doktorskiej wchodzą w zakres obejmowany przez funkcję falową — w związku z tym moje dalsze rozważania zostaną zawężone tylko do tej klasy metod. Ogólnie biorąc te najbardziej interesujące badania prowadzone w obszarze WFT dotyczą nowych wariantów obliczeniowych stosowanych do opisu układów nietypowych, krótkożyjących, trudno lub wcale niedostępnych eksperymentalnie, których zachowanie i własności wydają się bardzo niestandardowe. Dlatego też wiele nowopowstających metod z obszaru WFT to są schematy obliczeniowe odnoszące się do opisu bardzo wyrafinowanych własności molekularnych, molekuł w stanach dalekich od równowagi, układów zjonizowanych i zdegenerowanych. Zdarza się zazwyczaj, że poprawne potraktowanie tej nietypowości jest możliwe tylko wtedy kiedy mamy do dyspozycji schemat obliczeniowy związany z wysoką dokładnością uzyskiwanych wyników.

Metodą, spełniającą powyższe kryteria, która może stanowić interesujący temat badawczy, tzn. nadaje się do badania różnorodnych subtelnych efektów i oferuje wysoką dokładność obliczeń, jest metoda sprzężonych klasterów (CC – Coupled Cluster) [1] – [3]. Jej nieliniowa natura niesie bogactwo wariantów i przybliżeń także dla stanu podstawowego. W połączeniu z innymi bardziej lub mniej standardowymi technikami, takimi np. jak równanie ruchu (EOM – Equation of Motion) [4, 5], można ją z powodzeniem stosować do opisu stanów wzbudzonych oraz układów zjonizowanych dodatnio (potencjały jonizacji) lub ujemnie (powinowactwa elektronowe). Metoda CC wyróżnia się jeszcze jedną ważną charakterystyką — tym, co się nazywa ekstensywnością wymiarową. Jest to naturalna cecha poprawnej metody obliczeniowej sprowadzająca się do tego, że energia układu złożonego z dwóch nieoddziałujących jednostek jest równa

sumie energii obliczonych dla owych jednostek składowych. Wydawałoby się, że jest to oczywista zasada, jednakże w wielu metodach obliczeniowych, np. w różnych wariantach metody mieszania konfiguracji (CI — Configuration Interaction) nie jest spełniona.

Standardowe sformułowanie metody CC oparte jest na jednokonfiguracyjnej funkcji odniesienia, jest nią zwykle funkcja Hartree-Focka (stąd używa się czasem akronimu SRCC (Single-Reference CC), natomiast szczególnie atrakcyjnym polem badań w kontekście metody CC są jej warianty wieloreferencyjne (MR – Multi-Reference). Ich znaczenie związane jest z różnymi możliwościami wykorzystania metody MRCC do dokładniejszego opisu stanów podstawowych cząsteczek, do opisu stanu podstawowego w przypadku degeneracji lub kwazidegeneracji (w tym przypadku MRCC jest jedynym wariantem CC stosowalnym do tego celu), do opisu stanów wzbudzonych, a także — w niektórych wariantach — do opisu stanów zjonizowanych, dodatnio lub ujemnie. W tych ostatnich przypadkach naturalnym rywalem metod MRCC są metody EOM-CC, jednakże w niektórych sytuacjach mogą się one okazać nie w pełni wymiarowo ekstensywne. Generalnie metody MRCC wyróżniają się tym, że skorelowana funkcja falowa (i związane z nią poprawki korelacyjne do energii) jest konstruowana na bazie kilku wybranych funkcji referencyjnych zwanych funkcjami modelowymi.

Pozostając w zakresie metod wieloreferencyjnych musimy dokonać dalszego zawężenia tematyki badawczej. Związane to jest z faktem, że istnieją dwa niezależne sformułowania metody MRCC. Jedno zwane walencyjnie uniwersalnym (VU – Valence Universal) lub zdefiniowane na podstawie przestrzeni Focka (FS – Fock Space) [6, 7], drugie nazwane stanowo uniwersalnym (SU – State Universal) albo — alternatywnie — sformułowanie oparte na przestrzeni Hilberta (HS – Hilbert Space) [8, 9]. W największym skrócie różnice między obiema metodami związane są z definicjami zaangażowanych przestrzeni. N-elektronowa przestrzeń Hilberta rozpinana jest przez konfiguracje otrzymywane przez przeniesienie elektronu z orbitali zajętych na wirtualne (wzbudzone). N-elektronowa przestrzeń modelowa powstaje w wyniku wzbudzeń w obrębie pewnej niewielkiej podprzestrzeni funkcji jednoelektronowych zwanej przestrzenią aktywną (lub walencyjną), natomiast do przestrzeni Focka włącza się dodatkowo także konfiguracje zjonizowane (dodatnio i ujemnie, o  $N-1$ ,  $N-2$ , ..., lub  $N+1$ ,  $N+2$ , ..., elektronach, odpowiednio) w obrębie tej samej przestrzeni walencyjnej. W re-

zultacie rozwiązanie równań MRCC w ramach metody HS-MRCC pozwala uzyskać energie i charakterystyki stanów N-elektronowych (stanu podstawowego oraz stanów wzbudzonych) natomiast rozwiązania dla FS-MRCC (dla różnych sektorów) pozwalają wyznaczyć dodatkowo potencjały jonizacji i powinowactwo elektronowe (energie i charakterystyki stanów o N-1, N-2, ... oraz N+1, N+2..., odpowiednio).

Drugim wyróżnikiem obu metod jest definicja tzw. operatora falowego, odpowiedzialnego za efekty korelacyjne: w metodzie FS jest on zdefiniowany uniwersalnie dla wszystkich konfiguracji modelowych, natomiast w metodzie IIS — indywidualnie dla każdej konfiguracji modelowej.

Badania wchodzące z zakres niniejszej pracy doktorskiej koncentrują się na drugim sformułowaniu, dotycząc zatem wariantu HS-MRCC (lub SU-MRCC — w dalszej części pracy będę posługiwać się raczej pierwszym z tych akronimów). Szczegółowe równania wprowadzające podstawy rachunku wieloreferencyjnego zostaną przedstawione w rozdziale 8. Tutaj chcę tylko przywołać kilka podstawowych równań by na ich podstawie móc zdefiniować bardziej szczegółowo planowany zakres badań. Jednym z nich jest zapis dokładnej funkcji falowej w ujęciu HS-MRCC:

$$\Psi = \sum_{\mu=1}^M C^{\mu} e^{\hat{T}^{(\mu)}} \Phi_{\mu} \quad (1)$$

lub korzystając z pojęcia operatora falowego  $\hat{\Omega}$  jako

$$\Psi = \hat{\Omega} \sum_{\mu=1}^M C^{\mu} \Phi_{\mu} = \sum_{\mu=1}^M C^{\mu} \hat{\Omega}_{\mu} \Phi_{\mu} \quad (2)$$

gdzie

$$\hat{\Omega} = \sum_{\mu=1}^M \hat{\Omega}_{\mu} = \sum_{\mu=1}^M e^{\hat{T}^{(\mu)}} |\Phi_{\mu}\rangle \langle \Phi_{\mu}| \quad (3)$$

W powyższych równaniach współczynniki  $C^{\mu}$  otrzymujemy diagonalizując macierz hamiltonianu efektywnego (określając one tzw. funkcję modelową jako  $\Psi_o = \sum_{\mu=1}^M C^{\mu} \Phi_{\mu}$ ). Operator falowy w powyższej formie został zaproponowany w klasycznej już pracy Jeziorskiego–Monkhorsta z roku 1981 [8] i sformułowania typu HS wywodzą się właśnie z powyższej definicji operatora falowego. Równocześnie powyższa definicja operatora  $\hat{\Omega}$  wyznacza zakres tematyczny moich badań składających się na niniejszą pracę doktorską.

Jednakże w zależności od tego jak postąpimy ze zdefiniowaną powyżej funkcją falową mamy możliwość realizacji dwóch wariantów metody HS-MRCC.

Jeżeli funkcję falową w powyższej formie wstawimy do równania Schrödingera powstanie wariant znany jako wieloreferencyjna metoda sprzężonych klastarów w ujęciu Brillouina–Wignera (BW-MRCC), natomiast przez umieszczenie operatora falowego w równaniu Blocha, otrzymamy wariant korespondujący z rachunkiem perturbacyjnym Rayleigha–Schrödingera i jest to standardowa realizacja podejścia Jeziorskiego-Monkhorsta, oznaczana w dalszych częściach pracy akronimem JM-MRCC. Można wszakże argumentować, że obydwa warianty są w zasadzie oparte na rozwinięciu Jeziorskiego-Monkhorsta, przy czym pierwszy jest realizowany w oparciu o rachunek Brillouina–Wignera, a drugi na podstawie rachunku Rayleigha–Schrödingera, zatem właściwsze byłyby oznaczenia BW-MRCC i RS-MRCC. Niemniej jednak, by być w zgodzie z oznaczeniami literaturowymi pozostanę przy akronimach BW-MRCC i JM-MRCC.

W chwili rozpoczynania pracy nad doktoratem obliczenia wieloreferencyjną metodą sprzężonych klastarów ograniczały się do modelu CCSD (CC ze wzbudzeniami pojedynczymi i podwójnymi). Jako że w wielu ośrodkach równocześnie prowadzono wdrożenia bardziej wyrafinowanych wariantów metody HS-MRCC, stan badań w chwili obecnej jest dość zaawansowany i przynajmniej w dwóch ośrodkach (grupa prof. Schaefera w Stanach Zjednoczonych oraz grupa prof. Pittnera w Pradze) zrealizowano metodę HS-MRCC z pełnym włączeniem spójnych wzbudzeń potrójnych.

Realizacja tematu HS-MRCC związana jest istotnie z planami badawczymi Zakładu Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Śląskiego. Od kilku lat prowadzone są tutaj badania nad zastosowaniem wieloreferencyjnej metody sprzężonych klastarów w ujęciu przestrzeni Focka do wyznaczania potencjałów jonizacji, powinowactwa elektronowego i energii wzbudzeń. Metody te zostały sformułowane dla funkcji referencyjnej typu RHF i w związku z tym wszystkie moduły posthartree-fockowskie były zaprogramowane w (łatwiejszym) ujęciu orbitalowym w oparciu o diagramy Goldstone’a, z możliwością ich zastosowania wyłącznie dla układów zamkniętopowłokowych. Podjęcie tematyki wieloreferencyjnej w ujęciu przestrzeni Hilberta wymusiło stworzenie nowego programu dla jednoreferencyjnej metody CC, dla różnych modeli, w tym także dla pełnej metody CCSDT. Był to wstępny, ale bardzo żmudny i czasochłonny etap mojej pracy doktorskiej, poprzedzający część właściwą, związaną z ujęciem wieloreferencyjnym. Opracowane przeze mnie moduły zamierzałam włączyć do pakietu ACES2 [10] dopiero na poziomie korelacyjnym, tzn. korzystając z modułów

odpowiedzialnych za SCF, transformację czteroindeksową i sortowanie całek molekularnych z pakietu ACES2. W trakcie realizacji programu, ze względu na konieczność konstrukcji odrębnej macierzy Focka dla każdej funkcji referencyjnej, doszłam do przekonania, że łatwiejszym rozwiązaniem będzie implementacja własnej wersji programu SCF, oczywiście w wariantcie UHF, niż ingerencja w moduł SCF w pakiecie ACES2. W rezultacie z pakietu ACES2 został wykorzystany tylko moduł całkowy (vmol), natomiast pozostałe podprogramy (SCF, transformacja czteroindeksowa, sortowanie całek molekularnych i, naturalnie, wszystkie moduły korelacyjne) zostały napisane w trakcie prac nad doktoratem. Szczegółowy opis wszystkich zaimplementowanych modułów przedstawiono w rozdziale 13.

Osiem kolejnych rozdziałów pracy zostało poświęconych podstawom teoretycznym, rozdział 3 — wprowadza metody diagramatyczne, rozdział 4 — omawia metodę Hartree-Focka, metoda sprzężonych klasterów w ujęciu jednoreferencyjnym oraz zastosowane modele i aproksymacje są omówione w rozdziałach 5 i 6, a rozdział 7 przybliża metodę EOM-CC. Kolejne rozdziały dotyczą formalizmu wieloreferencyjnego: podstaw (rozdział 8), podziału poziomów jednoelektronowych (rozdział 9) oraz bardziej szczegółowego opisu formalizmów opartych na przestrzeni Focka (rozdział 10) i przestrzeni Hilberta (rozdział 11).

W kolejnych częściach pracy przedstawiam konstrukcję równań metody JM-MRCCSDT (rozdział 12) i opisuję kolejne etapy realizacji programu (wspomniany już rozdział 13). W ostatnich rozdziałach pracy prezentuję uzyskane wyniki.

Ponadto w rozdziałach dotyczących metody sprzężonych klasterów oraz metod wieloreferencyjnych umieściłam krótki przegląd literaturowy odnoszący się do każdej z omawianych metod.

## 2 Formalizm drugiej kwantyzacji

### 2.1 Podstawy teoretyczne

Nie sposób przedstawić teorii, na których opiera się ta praca bez przybliżenia formalizmu drugiej kwantyzacji. Druga kwantyzacja jest niewątpliwie najwygodniejszym narzędziem do opisu prezentowanych w niniejszej pracy teorii. Umożliwia szybkie i, co najważniejsze, łatwe otrzymywanie elementów macierzowych operatorów jedno- i dwuelektronowych.

Idea tego opartego na operatorach kreacji i anihilacji formalizmu zawiera się w kilku założeniach:

i. Stan układu fermionów opisywany jest abstrakcyjnym wektorem stanu:

$$|n_1, n_2, \dots, n_r\rangle,$$

gdzie  $n_r$  jest 0 lub 1 (1 oznacza poziom obsadzony, 0 – nieobsadzony).

Symbole  $n_1, n_2, \dots, n_r$  oznaczają liczby obsadzeń.

ii. Wektory stanu są ortogonalne.

iii. Na wektor stanu działają tylko operatory kreacji i anihilacji.

iv. Wektor stanu powstaje przez działanie sekwencją operatorów kreacji na stan próżni absolutnej:

$$c_1^\dagger c_2^\dagger \dots c_r^\dagger |0\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_r\rangle$$

v. Każdy operator kwantowomechaniczny musi być przedstawiony poprzez operatory kreacji–anihilacji.

Działanie operatorów kreacji ( $c_r^\dagger$ ) i anihilacji ( $c_r$ ) na wektor stanu przedstawia się następująco:

$$c_r |\dots, n_r, \dots\rangle = \Theta_r n_r |\dots, 0_r, \dots\rangle \quad (4)$$

$$c_r^\dagger |\dots, n_r, \dots\rangle = \Theta_r (1 - n_r) |\dots, 1_r, \dots\rangle \quad (5)$$

gdzie:  $\Theta_r = (-1)^{\sum_{i < r} n_i}$  to tzw. czynnik fazowy.

Sumowanie przebiega po wszystkich liczbach obsadzeń na lewo od pozycji, na którą działa operator.

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że jeżeli operator kreacji zadziała na poziom zajęty (tj. gdzie  $n_r = 1$ ), to — zgodnie z zakazem Pauliego — otrzymany wynik zerowy. Podobnie jak w sytuacji, gdy operator anihilacji "trafi" na poziom niezajęty ( $n_r = 0$ ). Reguły antykomutacji operatorów kreacji–anihilacji

określają następujące reguły:

$$\{c_r, c_s\} = [c_r, c_s]_+ = c_r c_s + c_s c_r = 0 \quad (6)$$

$$\{c_r^\dagger, c_s^\dagger\} = [c_r^\dagger, c_s^\dagger]_+ = c_r^\dagger c_s^\dagger + c_s^\dagger c_r^\dagger = 0 \quad (7)$$

$$\{c_r^\dagger, c_s\} = [c_r^\dagger, c_s]_+ = \delta_{rs} \quad (8)$$

gdzie  $\delta_{rs}$  jest deltą Kroneckera.

Niesie to ze sobą konsekwencję w postaci zmiany znaku czynnika fazowego (i tym samym wektora stanu) przy zmianie kolejności dwu operatorów, o ile nie stosuje się do nich zapis 8. Wynika z tego, iż kolejność działania operatorów kreacji–anihilacji ma zasadnicze znaczenie.

Jak już wspomniałam, operatory kreacji i annihilacji mogą być wykorzystywane do przedstawienia operatorów jedno- i dwuelektronowych.

Zatem operator jednoelektronowy przyjmuje następującą postać:

$$\hat{F} = \sum_{rs} \langle r|f|s \rangle c_r^\dagger c_s \quad (9)$$

a operator dwuelektronowy:

$$\hat{V} = \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs||tu \rangle c_r^\dagger c_s^\dagger c_u c_t \quad (10)$$

## 2.2 Ujęcie cząstkowo–dziurowe

Poziomy jednoelektronowe zajęte w pewnym wybranym stanie odniesienia (najczęściej stanie podstawowym  $\Phi_0$ ) nazywać będziemy poziomami dziurowymi lub — krócej — dziurami, natomiast poziomy pozostające w tymże stanie odniesienia niezajęte będą poziomami cząstkowymi lub, po prostu, cząstkami. Podziałowi możemy poddać także operatory kreacji–anihilacji.

Jeżeli operator działa na poziom cząstkowy oznaczamy go symbolem  $a$ , jeśli na poziom dziurowy —  $b$ .

Ponadto istotnym w tej kwestii pojęciem jest *próżnia Fermiego*  $|\Phi_0\rangle$ , którą będziemy definiować jako N–cząstkowy ket, w którym N pierwszych poziomów jest zajętych. W konsekwencji poziom N-ty będziemy określać mianem poziomu Fermiego.



A zatem:

- $c_r^\dagger \longrightarrow a_r^\dagger \quad r > N$
- $c_r^\dagger \longrightarrow b_r \quad r \leq N$
- $c_r \longrightarrow a_r \quad r > N$
- $c_r \longrightarrow b_r^\dagger \quad r \leq N$

gdzie  $N$  oznacza poziom Fermiego.

Jak widać, operator kreacji  $c_r^\dagger$ , jeżeli działa na poziom powyżej poziomu Fermiego, pozostaje operatorem kreacji elektronu  $a_r^\dagger$ , za to działając na poziom Fermiego lub niższy stanie się operatorem anihilacji dziury  $b_r$ .

Ponadto w pracy będę stosować następującą konwencję:

indeksy przebiegające po poziomach dziurowych ( $r \leq N$ ) będą oznaczane literami  $i, j, k, \dots$ , natomiast indeksy przebiegające po poziomach cząstkowych ( $r > N$ ) —  $a, b, c, \dots$

Dodatkowo, dla uproszczenia, będę pomijać symbole operatorowe  $a$  i  $b$  pozostawiając jedynie indeksy. Dla przykładu: operator  $a_c^\dagger$  zapiszemy teraz:  $c^\dagger$ , natomiast wspomniane wcześniej operatory jedno- i dwuelektronowy przyjmują postać:

$$\hat{F} = \sum_{rs} \langle r|f|s \rangle r^\dagger s \quad (11)$$

$$\hat{V} = \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs||tu \rangle r^\dagger s^\dagger ut \quad (12)$$

Należy podkreślić, iż język operatorów kreacji–anihilacji jest niezbędny do posługiwania się formalizmem diagramatycznych, o którym będzie mowa w kolejnych rozdziałach pracy.

### 3 Formalizm diagramatyczny

#### 3.1 Generowanie równań

Formalizm diagramatyczny jest narzędziem umożliwiającym zapisanie skomplikowanych wyrażeń algebraicznych w formie diagramów. Jest to najprostsza metoda generowania równań metody sprzężonych klastrów.

Diagramy odpowiadają elementom macierzowym wyrażeń na amplitudy klastrów bądź energie, a idea ich konstruowania polega na łączeniu linii pochodzących od operatora  $\hat{T}$  z liniami związanymi z operatorem  $\hat{V}$ .

Operator  $\hat{T}$  w języku diagramów zapisujemy następująco:

$$\hat{T}_1 = \text{diagram 1}, \quad \hat{T}_2 = \text{diagram 2}, \quad \hat{T}_3 = \text{diagram 3} \quad \text{itd. ...}$$

Linie opatrzone strzałkami skierowanymi w górę to linie cząstkowe (indeksy  $a, b, c, \dots$ ), natomiast linie ze strzałkami w dół to linie dziurowe ( $i, j, k, \dots$ ). Patrz rozdz. 2.2 oraz Rysunek 1.

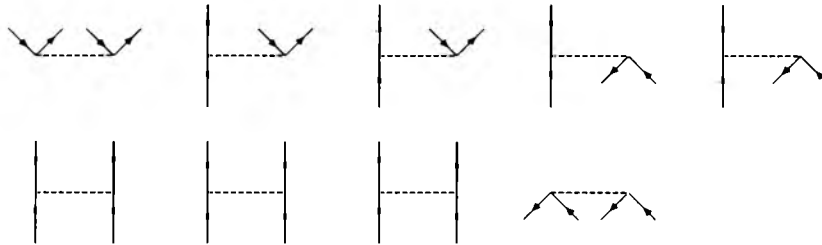
Stąd:

$$\text{diagram 1} = t_i^a a^\dagger i$$

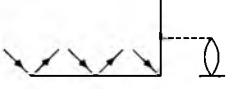


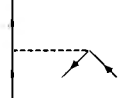
$$\text{diagram 2} = t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger j i$$

$$\text{diagram 3} = t_{ijk}^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger k j i \quad \text{itd. ...}$$

Operator  $\hat{V}$  ma postać:



Stosując ten formalizm możemy na przykład wyrażeniu:  $\langle \Phi_{ijk}^{abc} | \hat{V} \hat{T}_1 \hat{T}_3 | \Phi_0 \rangle$  przy-

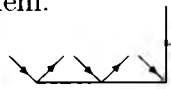
pisać m.in. następujący diagram:  powstały z połączenia operatorów:  i  oraz całki: .

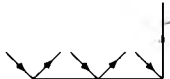
### 3.2 Faktoryzacja równań


Generowanie diagramów jest procesem względnie łatwym, a sam proces programowania staje się dzięki temu znacznie łatwiejszy. Jednakże wraz ze wzrostem stopnia skomplikowania metody wzrasta liczba równań i, co za tym idzie, diagramów.

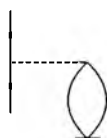
Każdy z diagramów jest unikatowy, albowiem jest obrazem innego wyrażenia matematycznego i nie sposób pominąć żadnego z nich. Programowanie wszystkich, jednego po drugim, jest niepraktyczne i sprawia, że kod komputerowy staje się nieefektywny a metoda praktycznie bezużyteczna ze względu na czas obliczeń. Niemniej jednak możemy zastosować procedury umożliwiające znaczne usprawnienie procesu tworzenia programu. Procedurą taką jest faktoryzacja. Bazuje ona na tym, iż pomimo, że każdy diagram jest wyjątkowy, to w przeważającej większości są one zbudowane z powtarzających się elementów. Idea faktoryzacji sprowadza się zatem do tego, że poszczególne elementy są zaprogramowane i liczone tylko raz, a następnie wielokrotnie wykorzystywane przy konstruowaniu różnych diagramów. Po faktoryzacji uzyskujemy diagramy wyłącznie liniowe. Dzięki czemu możliwe jest zapisanie wszystkich równań poprzez procedurę mnożenia macierzy. Zabieg ten, mający na celu zwiększenie wydajności programu, nazywamy wektoryzacją.

Aby przybliżyć nieco ideę faktoryzacji posłużę się przykładem.

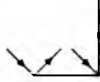

Weźmy na przykład diagram z równania na amplitudę  $t_{ijk}^{abc}$ : .


Możemy go zapisać w postaci: , gdzie fragment z falistym


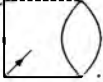
werteksem, , to predefiniowany element, pod którym kryje się następu-

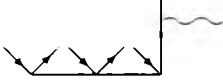
jący fragment: .

Ten sam element możemy wykorzystać również w równaniu na amplitudy po-

dwójne:  oraz pojedyncze: 

Ponadto element  możemy tak zaprogramować, że będzie zawierał rów-

nież:  i .

W ten sposób w jednym liniowym diagramie:  zawierają się aż trzy nieliniowe będące częścią obrazu amplitud potrójnych (analogicznie w przypadku przytoczonych powyżej diagramów dla wzbudzeń podwójnych i pojedynczych).

Opatrzony falistą linią element nazywamy elementem lub diagramem pośrednim (ang. *intermediate*).

Do oznaczania takich elementów stosujemy symbol:  $I_m^n$ , który wskazuje, iż jest to  $n$ -ciałowy element posiadający  $m$  linii anihilacyjnych.

Przytoczony przykład opiszemy jako element jednociałowy z jedną linią anihilacyjną, czyli:  $I_1^1$ .

W załączniku A zawarte zostały diagramy obrazujące równania na amplitudy klasterowe pojedyncze, podwójne oraz potrójne dla jednoreferencyjnej metody sprzężonych klasterów (SRCCSDT) w postaci sfaktoryzowanej. Są one zarazem obrazem członu głównego równań metody HS-MRCCSDT. Kompletny ich zestaw jest dostępny w wielu pracach, m.in. [11].

W części mojej pracy dotyczącej realizacji programu przybliżę sposób tworzenia pozostałych diagramów dla metody HS-MRCCSDT.

## 4 Metoda Hartree-Focka

W metodzie Hartree-Focka (HF) [12] – [16] funkcję falową przybliżamy za pomocą wyznacznika Slatera zbudowanego z wzajemnie ortogonalnych i unormowanych funkcji zwanych spinorbitalami:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(N)\alpha(N) \\ \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) & \phi_1(N)\beta(N) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) & \phi_2(N)\alpha(N) \\ \phi_2(1)\beta(1) & \phi_2(2)\beta(2) & \phi_2(N)\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{\frac{N}{2}}(1)\alpha(1) & \phi_{\frac{N}{2}}(2)\alpha(2) & \phi_{\frac{N}{2}}(N)\alpha(N) \\ \phi_{\frac{N}{2}}(1)\beta(1) & \phi_{\frac{N}{2}}(2)\beta(2) & \phi_{\frac{N}{2}}(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad (13)$$

Metoda Hartree-Focka jest metodą wariacyjną i sprowadza się do rozwiązywania równań Focka:

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \epsilon_i\phi_i(1) \quad (14)$$

gdzie wielkość  $\epsilon_i$ , energia orbitalna, jest wartością własną operatora Focka  $\hat{F}$  utożsamianą z energią elektronu, poruszającego się w polu jąder atomowych oraz w uśrednionym polu pozostałych elektronów (przybliżenie jednoelektronowe), opisywanego spinorbitem  $\phi_i(1)$ .

Rozwiązując równania Focka szukamy funkcji falowej, która da nam najniższą energię. Innymi słowy szukamy najlepszych orbitali.

Wyrażenie na wartość oczekiwaną operatora Focka na postać:

$$\epsilon_i = \int \phi_i^* \hat{F} \phi_i d\tau = I_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (15)$$

gdzie:

$$I_i = \int \phi_i^*(1) \hat{h}(1) \phi_i(1) dr_1 \quad (16)$$

a pojawiający się tu operator jednoelektronowy  $\hat{h}$ :

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} = \langle i|j \rangle \quad (17)$$

Kolejnym elementem równania (15) są całki: kulombowska  $J_{ij}$  i wymienna  $K_{ij}$ . Całka kulombowska reprezentuje energię kulombowskiego odpychania między elektronami opisywanymi funkcjami  $\phi_i$  i  $\phi_j$ .

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle ij|ij \rangle \quad (18)$$

Jako że suma w wyrażeniu (15) przebiega po wszystkich elektronach w układzie, to oddziaływanie elektron–elektron jest liczone dwukrotnie dla każdego elektronu. Nadwyżka ta jest korygowana przez odpowiednie wyrazy w członie wymiennym:

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(1)\phi_i(2)d\tau_1d\tau_2 = \langle ij|ji \rangle \quad (19)$$

Dlatego też całkowita energia w metodzie HF nie jest równa sumie energii orbitalnych wszystkich elektronów.

Ponadto zauważmy, że:

$$J_{ii} = K_{ii} \quad (20)$$

stąd:

$$2 J_{ii} - K_{ii} = J_{ii} \quad (21)$$

w ten sposób znika niefizyczne samoodziaływanie elektronów.

Wersja metody dla układów zamkniętopowłokowych, czyli takich, gdzie mamy do czynienia z parzystą liczbą elektronów w układzie, a każdy orbital obsadzony jest przez dwa elektrony różniące się spinami, nosi miano metody Hartree-Focka z ograniczeniami spinowymi (ang. Restricted Hartree-Fock, RHF).

Wypadkowy spin układu zamkniętopowłokowego wynosi zero.

Sytuacja się nieco zmienia, gdy rozważamy układy otwartopowłokowe, gdzie występują elektrony niesparowane. Dla takich układów stosujemy nieograniczoną metodę Hartree-Focka (ang. Unrestricted Hartree-Fock, UHF), inaczej mówiąc metodę HF bez restrykcji spinowych.

## 4.1 Metoda Hartree-Focka-Roothaana

W metodzie Hartree-Focka-Roothaana orbitale molekularne przedstawiamy w postaci kombinacji liniowej innych funkcji zwanych funkcjami bazowymi:

$$\phi_i(1) = \sum_{r=1}^M c_{ri}\chi_r(1) \quad (22)$$

weźmy teraz równanie Hartree-Focka w następującej formie:

$$\begin{aligned} h(1)\phi_i(1) &+ \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j(2)d\tau_2\phi_i(1) \\ &- \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i(2)d\tau_2\phi_j(1) = \epsilon_i\phi_i(1) \end{aligned} \quad (23)$$

Po wstawieniu do niego rozwinięcia (22), przemnożeniu lewostronnie przez  $\chi_q^*(1)$ , zcałkowaniu i wprowadzeniu oznaczeń:

$$\begin{aligned} h_{qr} &= \int \chi_q^*(1) \hat{h}(1) \chi_r(1) d\tau_1 \\ s_{qr} &= \int \chi_q(1) \chi_r^*(1) d\tau_1 \\ \langle qt|ru \rangle &= \int \int \chi_q^*(1) \chi_t^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(1) \chi_u(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (24)$$

otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^M h_{qr} c_{ri} &+ \sum_{j=1}^N \sum_{r=1}^M \sum_{t=1}^M \sum_{u=1}^M c_{tj}^* c_{uj} c_{ri} \langle qt|ru \rangle \\ &- \sum_{j=1}^N \sum_{r=1}^M \sum_{t=1}^M \sum_{u=1}^M c_{tj}^* c_{uj} c_{ri} \langle qt|ur \rangle = e_i \sum_{r=1}^M c_{ri} s_{qr} \end{aligned} \quad (25)$$

lub prościej:

$$\sum_{r=1}^M h_{qr} c_{ri} + \sum_{j=1}^N \sum_{r=1}^M \sum_{t=1}^M \sum_{u=1}^M c_{tj}^* c_{uj} c_{ri} (\langle qt|ru \rangle - \langle qt|ur \rangle) = e_i \sum_{r=1}^M c_{ri} s_{qr} \quad (26)$$

dla  $q = 1, \dots, M$ .

Po kilku prostych zabiegach matematycznych uzyskujemy równanie o postaci:

$$\sum_{r=1}^M F_{qr} c_{ri} = e_i \sum_{r=1}^M c_{ri} s_{qr} \quad (27)$$

Pojawiający się w równaniu operator  $F_{qr}$  definiujemy w sposób następujący:

$$F_{qr} = h_{qr} + \sum_{t=1}^M \sum_{u=1}^M P_{tu} \langle qt||ru \rangle \quad (28)$$

gdzie:

$$\langle qt||ru \rangle = \langle qt|ru \rangle - \langle qt|ur \rangle \quad (29)$$

a wielkość  $P_{tu}$  to tzw. macierz gęstości elektronowej:

$$P_{tu} = \sum_{j=1}^N c_{tj}^* c_{uj} \quad (30)$$

Wyrażenie (27) możemy zapisać w postaci równań sekularnych:

$$\sum_{r=1}^M (F_{qr} - e_i s_{qr}) c_{ri} = 0 \quad (31)$$

bądź w postaci macierzowej:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (32)$$

Macierz  $\mathbf{F}$  to macierz Hartree-Focka,  $\mathbf{C}$  to macierz współczynników,  $\mathbf{S}$  – macierz całek nakładania, a  $\mathbf{E}$  to diagonalna macierz energii. Wszystkie są macierzami kwadratowymi stopnia  $M$ .

Równania Hartree-Focka-Roothaana rozwiązujemy iteracyjnie postępując według następującego schematu:

1. określamy bazę funkcyjną  $\chi_i$
2. zakładamy wyjściową postać funkcji  $\phi_i$  poprzez przyjęcie pewnych współczynników  $c_{ri}$  (równanie (22))
3. w oparciu o założone współczynniki  $c_{ri}$  konstruujemy macierz  $P_{tu}$  (równanie (30))
4. wyznaczamy elementy macierzowe macierzy  $\mathbf{F}$  i  $\mathbf{S}$
5. diagonalizujemy macierz  $\mathbf{F}$  przy warunku, że  $\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{1}$  i tym samym uzyskujemy nowy komplet współczynników
6. wracamy do punktu 3.

Proces iteracyjny powtarzamy do momentu aż funkcje  $\phi_i$  uzyskane w kroku 5 będą się różniły od tych użytych do konstrukcji macierzy  $\mathbf{F}$  nie więcej niż o pewną zadaną wartość. Metodę rozwiązywania równań Hartree-Focka nosi nazwę metody pola samouzgodnionego (ang. Self Consistent Field, SCF).



## 4.2 Metoda Hartree-Focka-Roothaana bez ograniczeń spinowych

Założmy, że mamy układ zawierający  $l$  spinorbitali o spinie  $\alpha$  i  $k$  o spinie  $\beta$ . ( $N = k + l$ ). Wtedy wyznacznik Stalera przybiera postać:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) & \dots & \phi_1(N)\alpha(N) \\ \phi'_1(1)\beta(1) & \phi'_1(2)\beta(2) & \dots & \phi'_1(N)\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_k(1)\alpha(1) & \phi_k(2)\alpha(2) & \dots & \phi_k(N)\alpha(N) \\ \phi'_k(1)\beta(1) & \phi'_k(2)\beta(2) & \dots & \phi'_k(N)\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_l(1)\alpha(1) & \phi_l(2)\alpha(2) & \dots & \phi_l(N)\alpha(N) \end{vmatrix} \quad (33)$$

W tym wariancie metody osobno konstruujemy równania dla części odnoszącej się do spinu  $\alpha$  i osobno dla  $\beta$ . Zatem spinorbitale  $\alpha$  i  $\beta$  przedstawione za pomocą kombinacji funkcji bazowych mają postać:

$$\phi_i(1) = \sum_{r=1}^M c_{ri} \chi_r(1) \quad (34)$$

$$\phi'_i(1) = \sum_{r=1}^M c'_{ri} \chi_r(1) \quad (35)$$

a równania w postaci macierzowej (równania oznaczone przez *prim* dotyczą spinu  $\beta$ ):

$$\begin{aligned} \mathbf{FC} &= \mathbf{SCE} \\ \mathbf{F}'\mathbf{C}' &= \mathbf{SC}'\mathbf{E}' \end{aligned} \quad (36)$$

Elementy macierzy  $\mathbf{F}$  i  $\mathbf{F}'$  dane są wyrażeniami:

$$F_{qr} = h_{qr} + \sum_{t=1}^M \sum_{u=1}^M (P_{tu} \langle qt|ru \rangle - \frac{1}{2} P_{tu}^{\alpha} \langle qt|ur \rangle) \quad (37)$$

$$F'_{qr} = h_{qr} + \sum_{t=1}^M \sum_{u=1}^M (P_{tu} \langle qt|ru \rangle - \frac{1}{2} P_{tu}^{\beta} \langle qt|ur \rangle) \quad (38)$$

gdzie:

$$P_{tu} = P_{tu}^{\alpha} + P_{tu}^{\beta} \quad (39)$$

i jak łatwo się domyślić:

$$P_{tu}^{\alpha} = \sum_{j=1}^l c_{tj}^* c_{uj} \quad (40)$$

$$P_{tu}^{\beta} = \sum_{j=1}^k c_{tj}' c_{uj}' \quad (41)$$

Jak już wspomniałam metoda UHF znajduje zastosowanie w układach z elektronami niesparowanymi. Jej przydatność przejawia się podczas opisu dysocjacji homolitycznej wiązania tzn. gdy zwiększamy długość wiązania, począwszy od pewnej granicznej wartości, krzywe RHF i UHF różnicują się. Bardziej poprawny opis zjawiska przedstawia wówczas krzywa UHF. Należy mieć jednak na względzie, że funkcje typu UHF przestają być funkcjami własnymi operatora  $\hat{s}^2$  i pojawia się problem tzw. kontaminacji spinowej.

W sytuacji występującej w niniejszych badaniach punktem wyjścia do obliczeń posthartree-fockowskich była funkcja RHF. Jednakże ze względu na możliwość włączenia do przestrzeni modelowej wyznaczników otrzymanych przez wzbudzenia elektronów  $\alpha$  do innych spinorbitali niż elektrony  $\beta$ , zaszła konieczność zastosowania w obliczeniach korelacyjnych schematu opartego na funkcji UHF.

## 5 Metoda sprzężonych klasterów

Stan podstawowy w metodzie sprzężonych klasterów [1] – [3] opisuje funkcja falowa  $\Psi_0$ , którą otrzymujemy przez eksponencjalną parametryzację jednowyznacznikowej funkcji falowej stanu referencyjnego  $\Phi_0$  :

$$\Psi_0 = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (42)$$

Operatorem występującym w wykładniku jest operator klasterowy  $\hat{T}$ . Możemy go wyrazić jako sumę operatorów odnoszących się do wzbudzeń od jedno- aż do n-krotnych:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (43)$$

Poszczególne wchodzące w skład tej sumy operatory definiujemy za pomocą formalizmu drugiej kwantyzacji:

$$\hat{T}_1 = \sum_i t_i^a a^\dagger_i \quad (44)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{\substack{a,b \\ i,j}} t_{ij}^{ab} a^\dagger_i b^\dagger_j \quad (45)$$

$$\hat{T}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{\substack{a,b,c,\dots \\ i,j,k,\dots}} t_{ijk\dots}^{abc\dots} a^\dagger_i b^\dagger_j c^\dagger_k \dots kji \quad (46)$$

indeksy  $a, b, c, \dots$  przebiegają po poziomach wirtualnych (cząstkowych), natomiast indeksy  $i, j, k, \dots$  po poziomach zajętych (dziurowych).

Celem obliczeń metody sprzężonych klasterów jest wyznaczenie współczynników  $t_{ijk\dots}^{abc\dots}$  — nazywanych amplitudami klasterowymi.

Mają one formę antysymetryzowaną. Oznacza to, że nieparzyste wymiany między indeksami cząstkowymi lub dziurowymi powodują zmianę znaku amplitudy na przeciwny, np.:

$$t_{ijk}^{abc} = -t_{jik}^{abc} = -t_{ijk}^{bac} = t_{ikj}^{acb} \dots \quad (47)$$

Rozwińmy operator  $e^{\hat{T}}$  w szereg Taylora:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots \quad (48)$$

Jeżeli teraz wyrażenie to wstawimy do wzoru (42) i skorzystamy z zależności (43) otrzymamy:

$$\Psi_0 = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 + \dots)\Phi_0 \quad (49)$$

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż operatory klasterowe, jako że są zbudowane wyłącznie z operatorów kreacji (w ujęciu cząstkowo-dziurowym) komutują ze sobą.

Rozwijając funkcję stanu podstawowego na konfiguracje wzbudzone (analogicznie jak w metodzie CI) otrzymamy:

$$\begin{aligned} \Psi_0 = \Phi_0 &+ \sum_i t_i^a \Phi_i^a + \frac{1}{4} \sum_{\substack{a,b \\ i,j}} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b + t_j^a t_i^b) \Phi_{ij}^{ab} \\ &+ \frac{1}{36} \sum_{\substack{a,b,c \\ i,j,k}} (t_{ijk}^{abc} + t_{ij}^{ab} t_k^c + t_j^a t_{ik}^{bc} + \dots) \Phi_{ijk}^{abc} + \dots \end{aligned} \quad (50)$$

Jak wynika z powyższego równania, znając amplitudy klasterowe, możemy wyznaczyć również postać funkcji falowej. Wstawmy teraz rozwinięcie funkcji falowej do równania Schrödingera w porządku normalnym ( $H_N = \bar{H} - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$ ):

$$H_N |\Psi_0\rangle = \Delta E_0 |\Psi_0\rangle \quad (51)$$

$$e^{-\hat{T}} H_N e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = \Delta E_0 |\Phi_0\rangle \quad (52)$$

Wyrażenie  $e^{-\hat{T}} H_N e^{\hat{T}}$  to tzw. hamiltonian transformowany  $\bar{H}_N$ .

Dokonując projekcji równania (52) na wektor  $\Phi_0$  otrzymamy wyrażenie na energię korelacji w metodzie sprzężonych klasterów:

$$\langle \Phi_0 | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \quad (53)$$

Rzutując to samo równanie na konfiguracje wzbudzone, otrzymamy wyrażenie na amplitudy:

$$\langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (54)$$

Stosowane modele obliczeniowe zdefiniowane są przez długość rozwinięcia klasterowego, równanie (43).

Pierwsze równania metody sprzężonych klasterów pojawiły się w literaturze w 1966 roku, zostały wprowadzone przez Čížka [1]. W ciągu kolejnych lat

metoda ta była rozwijana jako doskonałe narzędzie dla obliczeń efektów korelacyjnych, alternatywne dla metody mieszania konfiguracji. Powstało wiele wariantów ujęcia jednoreferencyjnego począwszy od włączenia wzbudzeń podwójnych [17] – [20], przez potrójne [21] – [32], a skończywszy na poczwórnych [11, 33, 34, 35] i wyższych [36].

Metoda CC sprawdza się głównie w obliczeniach dla niewielkich układów [37] – [42], aczkolwiek większe układy, jak proste polimery [43, 44], również mogą być obiektem jej badań.

## 6 Stosowane w pracy modele i aproksymacje metody sprzężonych klasterów

### 6.1 Modele uwzględniające wzbudzenia pojedyncze i podwójne

#### 6.1.1 CCSD

Jak zostało wspomniane wcześniej model metody CC definiujemy jako sformułowanie wynikające z przyjęcia konkretnej formy rozwinięcia klasterowego zapisanego w równaniu (43).

Ograniczenie rozwinięcia (43) do składników odpowiedzialnych tylko za wzbudzenia pojedyncze (S – *singles*) i podwójne (D – *doubles*) definiuje model CCSD [19]. Równania modelu CCSD można zapisać ogólnie analogicznie do równania (54):

$$\langle \Phi_i^a | \bar{H}_N e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (55)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H}_N e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (56)$$

a w formie nieco bardziej rozwiniętej jako:

$$\langle \Phi_i^a | \bar{H}_N | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3) \Phi_0 \rangle = 0 \quad (57)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H}_N | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{24}\hat{T}_1^4) \Phi_0 \rangle = 0 \quad (58)$$

#### 6.1.2 CC2

W ramach modelu CCSD stosowałam w obliczeniach wariant oznaczany w literaturze jako CC2 [20], w którym równanie na amplitudy  $T_1$  jest identyczne z tym w pełnym modelu, natomiast równanie na  $T_2$  jest aproksymowane przez następujące wyrażenie:

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H}_N | (\hat{T}_1 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 + \frac{1}{24}\hat{T}_1^4) \Phi_0 \rangle = 0 \quad (59)$$

## 6.2 Modele uwzględniające wzbudzenia pojedyncze, podwójne i potrójne

### 6.2.1 CCSDT

Najbardziej zaawansowanym modelem uwzględniającym wzbudzenia pojedyncze (S – *singles*), podwójne (D – *doubles*) i potrójne (T – *triples*) analizowanym w pracy jest metoda CCSDT [21] – [23] zdefiniowanym przez rozwinięcie klasterowe:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \quad (60)$$

Wynikające stąd równania pełnego modelu można zapisać jako:

$$\langle \Phi_i^a | \bar{H}_N e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3)} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (61)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H}_N e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3)} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (62)$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | \bar{H}_N e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3)} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (63)$$

bądź:

$$\langle \Phi_i^a | \bar{H}_N | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3) | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (64)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H}_N | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \\ \hat{T}_1\hat{T}_3 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{24}\hat{T}_1^4) | \Phi_0 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (65)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ijk}^{abc} | \bar{H}_N | (\hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \hat{T}_1\hat{T}_3 + \hat{T}_2\hat{T}_3 + \\ \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1\hat{T}_2^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_3 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3\hat{T}_2) | \Phi_0 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (66)$$

Porównując z opisanym wyżej modelem CCSD zauważmy, że modele te różnią się nie tylko uwzględnieniem wzbudzeń potrójnych, modyfikacjom ulegają także równania na amplitudy  $T_1$  i  $T_2$ , co jest związane z faktem, że w rozwinięciu na  $e^{\hat{T}}$  pojawia się operator  $\hat{T}_3$ .

### 6.2.2 CCSDT-1a

Oprócz pełnego modelu CCSDT w pracy dokonano implementacji także trzech wariantów przybliżonych.

Pierwszym z nich był CCSDT-1a [26] – [28]. W wariacie tym niezmiennione

(w stosunku do CCSDT) pozostaje równanie na amplitudy  $T_1$ , równanie 64, a równania na amplitudy  $T_2$  i  $T_3$  przyjmują postać:

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H}_N (e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} + \hat{T}_3) | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (67)$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | \bar{H}_N (1 + \hat{T}_2) | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (68)$$

w formie dokładniejszej:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H}_N | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \\ \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{24}\hat{T}_1^4) | \Phi_0 \rangle = 0 \end{aligned} \quad (69)$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | \bar{H}_N | \hat{T}_2 | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (70)$$

Zatem jak widać w równaniu na amplitudy wzbudzeń dwukrotnych został wyeliminowany składnik  $\hat{T}_1\hat{T}_3$ , natomiast w równaniu na amplitudy wzbudzeń trzykrotnych pozostał tylko jeden składnik:  $\hat{T}_2$ . Schemat CCSDT-1 jest najprostszym wariantem metody CC poprawnym do czwartego rzędu rachunku zaburzeń.

### 6.2.3 CC3

Kolejnym zaimplementowanym przeze mnie wariantem jest metoda CC3 [24, 25]. Podobnie jak w metodzie CCSDT-1 wyrażenie na amplitudy pojedyncze ma postać (64). Jednak w odróżnieniu od tego modelu w metodzie CC3 również równanie na amplitudy wzbudzeń dwukrotnych przyjmuje formę jak w pełnym modelu – równanie (65). Uproszczenia pojawiają się jedynie w równaniu  $T_3$ :

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | \bar{H}_N | (\hat{T}_2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3\hat{T}_2) | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (71)$$

Jak widać w wariancie CC3 wyeliminowano wszystkie składniki zawierające operator  $\hat{T}_3$  oraz wyrazy, w których operator  $\hat{T}_2$  występuje w drugiej potęgę.

### 6.2.4 CCSDT-3

Podobnie jak w poprzednio omówionym modelu, równania na  $T_1$  i  $T_2$  mają postać identyczną jak w CCSDT. Wariant CCSDT-3 [45, 46] różni się od wspomnianego wyżej pozostawieniem w równaniu na amplitudy wzbudzeń potrójnych składników zawierających drugą potęgę operatora  $\hat{T}_2$ . W stosunku do mo-



delu pełnego pominięto wszystkie wyrazy zawierające operator  $\hat{T}_3$ . Odpowiednie równanie przyjmuje postać.

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | \bar{H}_N | (\hat{T}_2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1 \hat{T}_2^2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \hat{T}_2) | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (72)$$

### 6.2.5 CCSD(T)

W pracy zastosowałam jeszcze kilka wariantów zawierających nieiteracyjne przybliżenia wzbudzeń trzykrotnych oraz czterokrotnych.

Pierwszym z nich jest model CCSD(T) [31, 32, 47]. Jest to jeden z najpopularniejszych modeli metody CC, w którym wyrażenie na energię możemy zapisać następująco:

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + E_T^{[4]} \quad (73)$$

gdzie  $E_{(CCSD)}$  jest energią wyznaczoną iteracyjnie w modelu CCSD,  $E_T^{[4]}$  to wkład pochodzący od operatora  $\hat{T}_3$  liczony poza iteracjami CCSD. Ten ostatni człon ma postać:

$$E_T^{[4]} = \langle \Phi_0 | \hat{T}_1^\dagger | \hat{H}_N | \hat{T}_3^{[2]} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{T}_2^\dagger | \hat{H}_N | \hat{T}_3^{[2]} | \Phi_0 \rangle \quad (74)$$

gdzie:

$$\hat{T}_3^{[2]} = \hat{\mathcal{R}}_3(\hat{H}_N \hat{T}_2) | \Phi_0 \rangle \quad (75)$$

Operatorzy  $\hat{T}_1$  i  $\hat{T}_2$  to operatory klasterowe pochodzące z rozwiązania równań CCSD. Operator  $\hat{\mathcal{R}}_3$  to rezolwenta. Jej obecność zapewnia, że w wyrażeniach na operatorzy pojawiają się właściwe wzbudzenia oraz poprawny mianownik. W ogólnej postaci możemy ją przedstawić następująco:

$$\hat{\mathcal{R}}_n(X) = \frac{1}{(n!)^2} \sum \frac{\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | X | \Phi_0 \rangle}{e_i + e_j + \dots - e_a - e_b - \dots} a^\dagger b^\dagger \dots \dots ji \quad (76)$$

## 6.3 Modele uwzględniające wzbudzenia pojedyncze, podwójne, potrójne i poczwórne

### 6.3.1 CCSDT(Q<sub>f</sub>)

Analogicznie to metody zawierającej wkład od wzbudzeń potrójnych w postaci nieiteracyjnej, możemy uwzględnić wkłady od operatora  $\hat{T}_4$ , ale włączone np. do modelu CCSDT. Model taki oznaczamy akronimem CCSDT(Q) [33] – [35].

Obliczenia w tym modelu opierają się na rozwiązywaniu równań CC z pełnym uwzględnieniem wzbudzeń trzykrotnych metodą iteracyjną oraz doliczeniu do otrzymanej wartości nieiteracyjnego wkładu od  $\hat{T}_4$ :

$$E_{CCSDT(Q_f)} = E_{CCSDT} + E_{Q_f}^{[5]} \quad (77)$$

Wkład od wzbudzeń czterokrotnych najniższego rzędu ma postać analogiczną do równań (74) i (75):

$$E_Q^{[5]} = \langle \Phi_0 | \hat{T}_2^\dagger | \hat{H}_N | \hat{T}_4^{[3]} | \Phi_0 \rangle \quad (78)$$

oraz:

$$\hat{T}_4^{[3]} = \hat{\mathcal{R}}_4 [\hat{H}_N (\frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \hat{T}_3)]_c | \Phi_0 \rangle \quad (79)$$

W takim przybliżeniu wzbudzeń czterokrotnych jak w równaniu (78) stajemy przed procedurą obliczeniową rzędu  $n^9$ . W ujęciu sfaktoryzowanym możemy pominąć etap konstrukcji operatora  $\hat{T}_4$  przechodząc do formuły:

$$E_{Q_f}^{[5]} = \frac{1}{2} \langle \Phi_0 | \hat{T}_2^\dagger \hat{T}_2^{(1)\dagger} [\hat{H}_N (\frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \hat{T}_3)]_c | \Phi_0 \rangle \quad (80)$$

Wkład do energii wg powyższego wyrażenia skaluje się jak  $n^7$  ( $n_v^5 n_o^2$ ). W przytoczonym wcześniej przypadku dla wzbudzeń trzykrotnych (CCSD(T)) rząd procedury obliczeniowej wynosi  $n^7$  ( $n_v^4 n_o^3$ ) (faktoryzacja nie jest możliwa). Rząd procedury obliczeniowej dla  $\hat{T}_3$  w CCSDT wynosi  $n^8$ . W pracy zrealizowano model, w którym operator  $\hat{T}_3$  jest wyznaczany na podstawie wariantu CCSDT-1a. Zatem zastosowany model ze wzbudzeniami poczwórnymi można zapisać jako CCSDT-1a(Q<sub>f</sub>).

## 7 Metoda EOM-CC

Jak już wspomniałam we wstępie, łącząc teorię równań ruchu z jedno-referencyjną metodą sprzężonych klasterów otrzymamy narzędzie umożliwiające opis stanów wzbudzonych i zjonizowanych. Narzędziem tym jest metoda EOM-CC (Equation of Motion Coupled Clusters) [4, 5, 48].

Funkcję stanu podstawowego otrzymaną z rozwiązania równań metody sprzężonych klasterów ( $\Psi_0$ ) wykorzystamy teraz jako funkcję referencyjną w metodzie EOM-CC. Działając na nią liniowym operatorem wzbudzeń  $\hat{R}(k)$  generujemy funkcję stanu wzbudzonego ( $\Psi_k$ ):

$$|\Psi_k\rangle = \hat{R}(k)|\Psi_0\rangle \quad (81)$$

Operator  $\hat{R}(k)$ , podobnie jak operator klasterowy  $\hat{T}$ , można zapisać jako sumę operatorów wzbudzeń jedno-, dwu-, trój- aż do  $n$ -krotnych.

$$\hat{R}(k) = r_0(k) + \hat{R}_1(k) + \hat{R}_2(k) + \dots + \hat{R}_n(k) \quad (82)$$

a poszczególne operatory przedstawiamy za pomocą formalizmu drugiej kwantyzacji:

$$\hat{R}_l(k) = \frac{1}{(l!)^2} \sum_{\substack{abc\dots \\ ij k\dots}} r_{ijk\dots}^{abc\dots} a^\dagger b^\dagger c^\dagger \dots \dots kji \quad (83)$$

Rozważmy teraz równanie Schrödingera dla stanu wzbudzonego:

$$\hat{H}_N |\Psi_k\rangle = \Delta E_k |\Psi_k\rangle \quad (84)$$

Wstawmy teraz do niego funkcję falową w postaci (81):

$$\hat{H}_N \hat{R}(k) |\Psi_0\rangle = \Delta E_k \hat{R}(k) |\Psi_0\rangle \quad (85)$$

Po kilku prostych krokach, obejmujących m.in. odjęcie stronami powyższego równania od równania dla stanu wzbudzonego przemnożonego lewostronnie przez  $\hat{R}(k)$ , otrzymujemy równanie ruchu:

$$[\hat{H}_N, \hat{R}(k)] |\Psi_0\rangle = \omega_k \hat{R}(k) |\Psi_0\rangle \quad (86)$$

Pojawiająca się wielkość  $\omega_k$  to energia wzbudzenia wyrażona jako różnica między energią korelacji  $k$ -tego stanu wzbudzonego  $\Delta E_k$  a stanu podstawowego  $\Delta E_0$ .

Wprowadźmy teraz rozwinięcie klasterowe do równania (84):

$$\hat{H}_N \hat{R}(k) e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = \Delta E_k \hat{R}(k) e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (87)$$

Jeśli teraz powyższe równanie przemnożymy lewostronnie przez  $e^{-\hat{T}}$ , skorzystamy z faktu, iż operatory  $\hat{T}$  i  $\hat{R}$  komutują, a także wprowadzimy omówiony w poprzednim rozdziale hamiltonian transformowany ( $\bar{H}_N$ ), otrzymamy równanie następującej postaci:

$$\bar{H}_N \hat{R}(k) |\Phi_0\rangle = \Delta E_k \hat{R}(k) |\Phi_0\rangle \quad (88)$$

Wprowadzając:  $(\bar{H}_N)_{open} = \bar{H}_N - \Delta E_0$  uzyskujemy:

$$(\bar{H}_N)_{open} \hat{R}(k) |\Phi_0\rangle = (\Delta E_k - \Delta E_0) \hat{R}(k) |\Phi_0\rangle \quad (89)$$

albo, oznaczając energię wzbudzenia jako  $\omega_k$ :

$$(\bar{H}_N)_{open} \hat{R}(k) |\Phi_0\rangle = \omega_k \hat{R}(k) |\Phi_0\rangle \quad (90)$$

Indeks *open* oznacza, że z diagramatycznej postaci operatora  $\bar{H}_N$  zostały wyłączone diagramy w pełni skonstraktowane, stanowiące diagramatyczny obraz energii korelacji  $\Delta E_0$ .

W taki sposób doszliśmy do macierzowego równania własnego, którego rozwiązujemy dla każdej wartości energii wzbudzenia:

$$\bar{\mathbf{H}}_N |\hat{\mathbf{R}}(\mathbf{k})\rangle = \omega |\hat{\mathbf{R}}(\mathbf{k})\rangle \quad (91)$$

## 8 Podstawy rachunku wieloreferencyjnego

W przedstawionej we wcześniejszych rozdziałach jednoreferencyjnej metodzie sprzężonych klasterów funkcja referencyjna jest najczęściej pojedynczym wyznacznikiem Slatera. W ujęciu wieloreferencyjnym zamiast pojedynczego wyznacznika mamy pewną ich liczbę. Mówimy, iż wyznaczniki te tworzą tzw. *przestrzeń modelową*  $\mathbf{M}_0$ . Jest ona częścią przestrzeni konfiguracyjnej, która w ten sposób zostaje podzielona na dwie podprzestrzenie: wspomnianą już modelową oraz *ortogonalną*  $\mathbf{M}_\perp$ .

Podprzestrzeń modelowa jest wynikiem projekcji operatora rzutowego  $\hat{P}$ , podczas gdy, przestrzeń ortogonalną otrzymujemy poprzez działanie operatora rzutowego  $\hat{Q}$ .

Operator  $\hat{P}$  definiujemy następująco:

$$\hat{P} = \sum_{k=0}^{m-1} |\Phi_k\rangle\langle\Phi_k| \quad (92)$$

Zakładamy, iż funkcje  $\Phi_k$  (wyznaczniki modelowe) są unormowane i ortogonalne:

$$\langle\Phi_k|\Phi_l\rangle = \delta_{kl} \quad (93)$$

Operator  $\hat{Q}$  opisujemy zależnością:

$$\hat{Q} = \hat{1} - \hat{P} \quad (94)$$

Konieczne jest wprowadzenie pojęcia *funkcji modelowej*  $\Psi_k^0$  zdefiniowanej poprzedziałanie operatora  $\hat{P}$  na dokładną funkcję falową  $\Psi_k$  (normalizacja pośrednia):

$$\Psi_k^0 = \hat{P}\Psi_k \quad (95)$$

Kluczową wielkością w teorii MRCC jest operator falowy  $\hat{\Omega}$ , który umożliwia konstrukcję dokładnej funkcji falowej poprzez działanie na funkcję modelową:

$$\Psi_k = \hat{\Omega}\Psi_k^0 = \hat{\Omega}\Psi_k \quad (96)$$

Normalizację pośrednią w języku operatorowym zapisuje się jako:

$$\hat{P}\hat{\Omega} = \hat{P} \quad (97)$$

Zaletą formalizmu wieloreferencyjnego jest fakt, iż znalezienie dokładnej energii układu nie wymaga rozwiązania dokładnego równania Schrödingera:

$$\hat{H}|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle \quad (98)$$

lecz rozwiązania równania własnego tzw. *hamiltonianu efektywnego*,  $\hat{H}^{eff} = \hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}\hat{P}$ :

$$\hat{H}^{eff}|\Psi_k^0\rangle = E_k|\Psi_k^0\rangle \quad (99)$$

Ostatnim elementem koniecznym do pełnego opisu formalizmu MRCC jest *równanie Blocha*, do otrzymania którego punktem wyjścia jest równanie Schrödingera poddane działaniu operatora  $\hat{\Omega}$ :

$$\hat{\Omega}\hat{H}|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle \quad (100)$$

jeżeli odejmiemy powyższe równanie od równania (98) otrzymamy równanie Blocha:

$$\hat{H}\hat{\Omega}\hat{P} = \hat{\Omega}\hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}\hat{P} \equiv \hat{\Omega}\hat{P}\hat{H}^{eff}\hat{P} \quad (101)$$

W pracy będę się również odwoływać do równania Blocha w postaci komutatorowej:

$$[\hat{\Omega}, \hat{H}_0]\hat{P} = \hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} - \hat{\Omega}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} \quad (102)$$

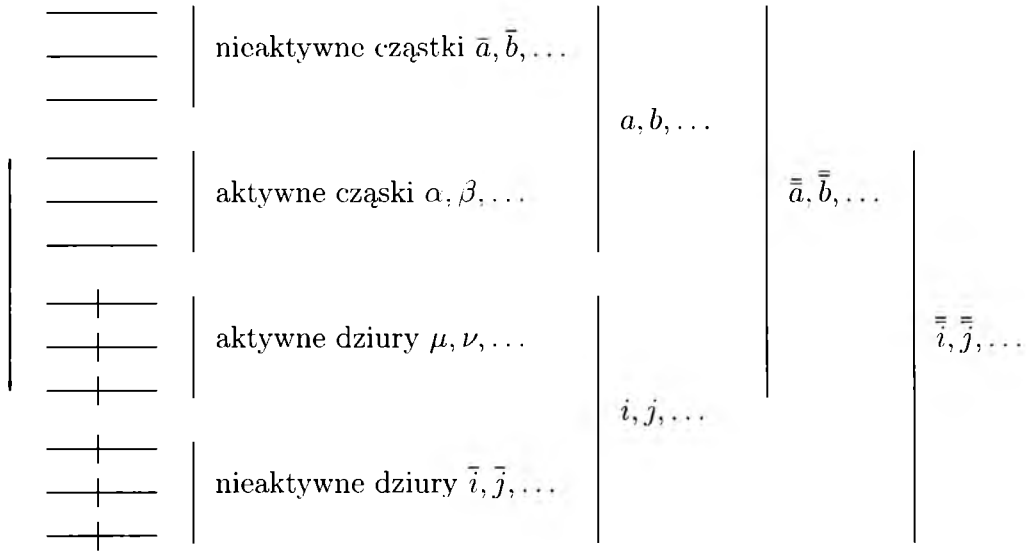
w którym pojawia się podział hamiltonianu na część zerowego rzędu (niezaburzona)  $\hat{H}_0$  i część zaburzona  $\hat{V}$ . Podział ten — będący podstawą rachunku zaburzeń — nie jest wymagany w teorii sprzężonych klasterów, jednakże obydwie formy równania są ekwiwalentne.

Dalszy podział metod wieloreferencyjnych związany jest z definicją operatora  $\hat{\Omega}$ .

## 9 Klasyfikacja poziomów jednoelektronowych

W formalizmie wieloreferencyjnym poziomy jednoelektronowe, czyli spinorbitale, dzielimy na 3 grupy. Pierwszą grupę stanowią te spinorbitale, które pozostają zajęte we wszystkich wyznacznikach modelowych, czyli *nieaktywne dziury* oznaczane indeksami  $\bar{i}, \bar{j}, \dots$ . Następnie wyróżniamy te poziomy, których obsadzenie ulega zmianie, i które mogą być obsadzone tylko w niektórych wyznacznikach modelowych zwane *poziomami aktywnymi* i oznaczane  $\mu, \nu, \dots$  jeżeli należą do poziomów dziurowych lub  $\alpha, \beta, \dots$  jeżeli należą do poziomów cząstkowych. Spinorbitale stanowiące ostatnią grupę poziomów pozostają nieobsadzone we wszystkich wyznacznikach modelowych, nazywamy je *nieaktywnymi cząstkami* i reprezentowane są przed indeksy  $\bar{a}, \bar{b}, \dots$ .

Podział poziomów jednoelektronowych został przedstawiony schematycznie na Rysunku 1:



Rysunek 1: Klasyfikacja poziomów jednoelektronowych.

Podział ten umożliwia zdefiniowanie *przestrzeni modelowej*.

Zaznaczona strzałką *przestrzeń aktywna* zawiera  $N_{ah}$  aktywnych dziur oraz  $N_{ap}$  aktywnych cząstek. Liczba aktywnych poziomów dziurowych jest równa liczbie elektronów przypisanych przestrzeni aktywnej (liczbę aktywnych elektronów oznaczmy jako  $N_{ac}$ ).

Powyższy podział poziomów jednoelektronowych jest wprowadzony na użytek metody zdefiniowanej w przestrzeni Focka. Klasyfikacja tych samych poziomów na użytek metody HS-MRCC jest prostsza. Dla każdego wyznacznika referencyjnego, który staje się nową próżnią Fermiego, mamy nowy podział na poziomy cząstkowe i dziurowe: poziomy walencyjne, które dla jednego wyznacznika są poziomami dziurowymi dla innego stają się poziomami cząstkowymi. Widać więc brak uniwersalności walencyjnej w podejściu HS-MRCC.



## 10 Wieloreferencyjna metoda sprzężonych kla-sterów w ujęciu przestrzeni Focka

Jak już wspomniałam podział metod MRCC opiera się na definicji operatora falowego  $\hat{\Omega}$ . W metodzie FS-MRCC [6, 49, 50, 51]  $\hat{\Omega}$  ma charakter walencyjnie uniwersalny, co oznacza, że jest identyczny dla wszystkich wyznaczników modelowych. Zachowuje on swój eksponencyjalny charakter:

$$\hat{\Omega} = \{e^{\tilde{S}}\} \hat{P} \quad (103)$$

nawiasy klamrowe w powyższym równaniu wskazują, że po rozwinięciu należy ustawić wszystkie operatory kreacji–anihilacji w porządku normalnym [52] – [54] Specyfika tej metody wynika z definicji operatora  $\tilde{S}$ :

$$\tilde{S} = \tilde{S}_1 + \tilde{S}_2 + \dots + \tilde{S}_n \quad (104)$$

Ma on – jak można się było spodziewać – strukturę klastrerową, jednakże jego swoistość tkwi w definicji operatora  $\tilde{S}_n$

$$\tilde{S}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{\substack{\bar{\bar{a}}\bar{\bar{b}}\dots \\ \bar{\bar{i}}\bar{\bar{j}}\dots}}' s_{\bar{\bar{i}}\bar{\bar{j}}\dots}^{\bar{\bar{a}}\bar{\bar{b}}\dots} \bar{\bar{a}}^\dagger \bar{\bar{b}}^\dagger \dots \bar{\bar{j}} \bar{\bar{i}} \quad (105)$$

Sumowanie po indeksach spinorbitalowych przebiega następująco:

w pozycji cząstek — indeksy  $\bar{\bar{a}}, \bar{\bar{b}}, \dots$  — po wszystkich poziomach aktywnych oraz po nieaktywnych cząstkach; w pozycji dziur —  $\bar{\bar{i}}, \bar{\bar{j}}, \dots$  — ponownie po wszystkich poziomach aktywnych oraz po nieaktywnych dziurach, Rysunek 1. Jak widać przedziały sumowania po operatorach kreacji i anihilacji częściowo na siebie zachodzą. Dlatego też do każdego składnika rozwinięcia stosujemy porządek normalny (równanie 103). Gdyby nie ten zabieg równania zawierające operator  $e^{\tilde{S}}$  zawierałyby nieskończoną liczbę składników, w wyniku możliwości kontrakcji pomiędzy operatorami  $\tilde{S}$ .

Omawiając zagadnienia z przestrzeni Focka poręczniej jest się posługiwać pojęciem kwazicząstki zamiast cząstki czy elektronu. Przypomnijmy, iż przestrzeń Focka tworzymy w następujący sposób: rozważamy wektor próżniowy, następnie wszystkie możliwe rozmieszczenia jednego elektronu na  $(N_{ah} + N_{ap})$  spinorbitalach, dalej rozmieszczenia dwóch elektronów na wszystkie możliwe sposoby na wszystkich rozważanych spinorbitalach, potem trzech elektronów, ... itd. aż do konfiguracji zawierającej  $(N_{ah} + N_{ap})$  elektronów na  $(N_{ah} + N_{ap})$  spinorbitalach.

W przypadku, gdy będziemy mieli wszystkie  $N_{ah}$  poziomy dziurowe zajęte i wszystkie  $N_{ap}$  poziomy cząstkowe niezajęte będziemy mówić o przypadku sektora zero-walencyjnego. Inaczej ujmując, w układzie będzie zero kwazicząstek. Gdy z takiego układu usuniemy jeden elektron z poziomu dziurowego bądź dodamy jeden elektron na poziom cząstkowy w układzie pojawi się jedna kwazicząstka a przypadek ten będziemy klasyfikować do sektora jedno-walencyjnego. Analogicznie: wzbudzenie jednokrotne (tj. przeniesienie elektronu z poziomu dziurowego na cząstkowy) będzie jednoznaczne z pojawieniem się dwu kwazicząstek (jednej dziury i jednej cząstki) — sektor dwu-walencyjny.

Owa sektorowość przejawia się w strukturze operatora  $\tilde{S}_n$ . Gdy operator  $\tilde{S}_n$  nie zawiera żadnych linii anihilacyjnych, będzie należał do sektora (0,0) (zero kwazicząstek). W sytuacji, gdy indeks dziurowy (np.  $\mu$ ) znajdzie się w pozycji cząstek albo indeks cząstkowy (np.  $\alpha$ ) w pozycji dziur, operator będzie zawierał linie anihilacyjne. Elementy operatora zawierające jedną linię anihilacyjną cząstkową będą przynależać do sektora (1,0), a jedną linię anihilacyjną dziurową do sektora (0,1). Obydwa przypadki należą do sektora jedno-walencyjnego (jedna kwazicząstka w układzie: w pierwszym przypadku cząstka, w drugim dziura). Wspomniane wzbudzenie jednokrotne to sektor (1,1) a przynależne mu elementy operatora  $\tilde{S}_n$  mają dwie linie anihilacyjne: jedną cząstkową i jedną dziurową (dwie kwazicząstki).

Sektorową strukturę możemy zapisać jako:

$$\tilde{S}_n = \hat{S}_n^{(0,0)} + \hat{S}_n^{(1,0)} + \hat{S}_n^{(0,1)} + \hat{S}_n^{(1,1)} + \hat{S}_n^{(2,0)} + \dots + \hat{S}_n^{(k,l)} \quad (106)$$

Z każdym sektorem powiązany jest odpowiedni operator rzutowy wraz z definiującymi go funkcjami modelowymi. Na przykład:

$$\hat{P}^{(1,0)} = \sum_{\alpha} |\Phi^{\alpha}\rangle \langle \Phi^{\alpha}| \quad (107)$$

$$\hat{P}^{(0,1)} = \sum_{\mu} |\Phi_{\mu}\rangle \langle \Phi_{\mu}| \quad (108)$$

$$\hat{P}^{(1,1)} = \sum_{\alpha\mu} |\Phi_{\mu}^{\alpha}\rangle \langle \Phi_{\mu}^{\alpha}| \quad (109)$$

Zwróćmy uwagę na jedno: operatory  $k$ -walencyjne,  $\hat{S}^{(i,j)}$ , (gdzie  $i+j=k$ ) działając na sektor  $l$ -walencyjny da wynik zerowy jeżeli  $l < k$ . Dzieje się tak ponieważ będzie mniej kwazicząstek do anihilacji niż anihilatorów.

Na przykład:

$$\hat{S}^{(1,0)} \hat{P}^{(0,0)} = 0 \quad (110)$$

Wynik niezerowy otrzymamy gdy  $l \geq k$ . Zatem operator klasterowy działający na sektor  $(k,l)$  powinniśmy zdefiniować jako:

$$\tilde{S}^{(k,l)} = \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \hat{S}^{(i,j)} \quad (111)$$

Zauważmy, że teraz, na podstawie wszystkich powyższych informacji, możemy się posłużyć bardziej precyzyjną definicją operatora falowego:

$$\hat{\Omega} = \{e^{\tilde{S}^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} \quad (112)$$

Dla pełnej charakterystyki metody FS-MRCC należy jeszcze wspomnieć o hierarchicznej strukturze rozwiązywania równań klasterowych. A mianowicie najpierw znajdujemy rozwiązania dla sektora zero-walencyjnego  $(0,0)$ , następnie w oparciu o wyniki z tego sektora poszukujemy rozwiązań dla sektorów jedno-walencyjnych:  $(1,0)$  i  $(0,1)$ , dalej na podstawie uzyskanych wyników rozwiązujemy równania sektora  $(1,1)$  itd..

Pierwszym krokiem do otrzymania równań na amplitudy klasterowe jest wprowadzenie operatora falowego, równanie 112, do równania Blocha (101):

$$\hat{H}\{e^{\tilde{S}^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} = \{e^{\tilde{S}^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(k,l)} \quad (113)$$

W tym miejscu wygodnie jest się posłużyć rozbiem operatora  $\tilde{S}$  poprzez wyseparowanie z niego części odpowiadającej sektorowi  $(0,0)$ :

$$\tilde{S}^{(k,l)} = \hat{S}^{(0,0)} + \tilde{S}'^{(k,l)} = \hat{T} + \tilde{S}'^{(k,l)} \quad (114)$$

Po tym zabiegu otrzymujemy:

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\{e^{\tilde{S}'^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} = e^{\hat{T}}\{e^{\tilde{S}'^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(k,l)} \quad (115)$$

a po przemnożeniu lewostronnie przez  $e^{-\hat{T}}$ :

$$\bar{H}\{e^{\tilde{S}'^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} = \{e^{\tilde{S}'^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(k,l)} \quad (116)$$

Ostatnim elementem jest projekcja równania na wyznacznik należący do przestrzeni ortogonalnej w każdym sektorze reprezentowany przez operator  $\hat{Q}$ :

$$\hat{Q}^{(k,l)} \bar{H}\{e^{\tilde{S}'^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} = \hat{Q}^{(k,l)} \{e^{\tilde{S}'^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(k,l)} \quad (117)$$

Operator  $\hat{H}^{eff}$  dla danego sektora jest definiowany następująco:

$$\hat{P}^{(k,l)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(k,l)} = \hat{P}^{(k,l)} \bar{H}\{e^{\tilde{S}'^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} \quad (118)$$

Metoda FS-MRCC została po raz pierwszy zaprezentowana w pracach Lindgrena [6, 49], Mukherjee'go [7, 50, 51] i innych [55] – [58]. Należy wspomnieć, iż aż do połowy lat dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia, kiedy to Meissner i Bartlett zaproponowali sformułowanie FS-MRCC oparte na idei hamiltonianu pośredniego [59, 60], metoda ta była raczej stosowana jedynie w mało spektakularnych obliczeniach dla niewielkich baz funkcyjnych ze względu na problem związany ze stanami intruderowymi [61] – [63]. W ostatnich latach pojawiło się szereg prac, związanych z ujęciem metody MRCC w ujęciu przestrzeni Focka oraz z włączeniem do rozwinięcia klasterowego operatora wzbudzeń potrójnych [64] – [71]. W świetle tych wyników metoda FS-MRCC została doprowadzona do takiego etapu, że można ją skutecznie stosować w rutynowych i wydajnych obliczeniach na razie w odniesieniu do stanów wzbudzonych i zjonizowanych.

# 11 Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klastrów w ujęciu przestrzeni Hilberta

## 11.1 Sformułowanie Jeziorskiego–Monkhorsta

W sformułowaniu tym [9, 72, 73] operator falowy wyrażamy jako sumę operatorów, z których każdy zdefiniowany jest niezależnie dla każdej funkcji modelowej:

$$\hat{\Omega} = \sum_K \hat{\Omega}_K = \sum_K e^{\hat{T}(K)} \hat{P}_K \quad (119)$$

Taka postać operatora została po raz pierwszy zaproponowana przez Jeziorskiego i Monkhorsta [8]. Suma  $K$  przebiega po wszystkich wyznacznikach modelowych, a operator  $\hat{P}_K$  oznacza projekcję na wyznacznik modelowy  $\Phi_K$ , który zawiera  $N_{ac}$  aktywnych elektronów, (patrz rozdział 9).

Operator  $\hat{T}(K)$  możemy wyrazić – analogicznie jak w opisywanej w jednym z wcześniejszych rozdziałów jednoreferencyjnej metodzie sprzężonych klastrów – za pomocą sumy:

$$\hat{T}(K) = \hat{T}_1(K) + \hat{T}_2(K) + \dots + \hat{T}_n(K) \quad (120)$$

a każdy wchodzący w skład owej sumy operator jako:

$$\hat{T}_n(K) = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{\substack{a,b,c,\dots \\ i,j,k,\dots}} 't_{ijk\dots}^{abc\dots} a^\dagger b^\dagger c^\dagger \dots kji \quad (121)$$

Sumowanie po indeksach  $a, b, \dots$  przebiega po wszystkich poziomach niezajętych w danym wyznaczniku modelowym  $\Phi_K$ , a sumowanie  $i, j, \dots$  przebiega po wszystkich poziomach zajętych w tymże wyznaczniku. Znajdujący się przy znaku sumy prim oznacza, iż z sumowania zostały wyłączone przejścia w obrębie przestrzeni modelowej.

Dokonajmy teraz następującego zabiegu: wstawny operator falowy w postaci (119) do równania Blocha w postaci komutatorowej (102) i podziałajmy na  $K$ -ty wyznacznik referencyjny. Otrzymamy:

$$[e^{\hat{T}(K)}, \hat{H}_0]|\Phi_K\rangle = \hat{V}e^{\hat{T}(K)}|\Phi_K\rangle - \sum_L e^{\hat{T}(L)}|\Phi_L\rangle\langle\Phi_L|\hat{V}e^{\hat{T}(K)}|\Phi_K\rangle \quad (122)$$

Rzutując to równanie na podprzestrzeń konfiguracji wzbudzonych względem wyznacznika  $\Phi_K$  uzyskamy równania na amplitudy:

$$\begin{aligned} \langle\Phi_{ijk\dots}^{abc\dots}(K)|[e^{\hat{T}(K)}, \hat{H}_0]|\Phi_K\rangle &= \langle\Phi_{ijk\dots}^{abc\dots}(K)|\hat{V}e^{\hat{T}(K)}|\Phi_K\rangle \\ &- \sum_L \langle\Phi_{ijk\dots}^{abc\dots}(K)|e^{\hat{T}(L)}|\Phi_L\rangle\langle\Phi_L|\hat{V}e^{\hat{T}(K)}|\Phi_K\rangle \end{aligned} \quad (123)$$

### 11.1.1 Kompletna vs. niekompletna przestrzeń modelowa

Jak już wcześniej wspomniałam zanim przystąpimy do obliczeń metodą wieloreferencyjną musimy wyznaczyć pewien podzbiór poziomów jednoelektronowych – zajętych i wirtualnych – które będą traktowane w sposób specjalny. Podzbiór ten to przestrzeń aktywna, a wzbudzenia w jej obrębie będą generować wyznaczniki modelowe.

O kompletnej przestrzeni modelowej mówimy, gdy w obrębie przestrzeni aktywnej utworzymy pełną metodę mieszania konfiguracji, tj. gdy rozważymy wszystkie wyznaczniki, jakie można skonstruować w obrębie tej przestrzeni. Jeżeli którykolwiek z wyznaczników zostanie pominięty, będziemy mieli do czynienia z niekompletną przestrzenią modelową.

Kompletna przestrzeń modelowa gwarantuje, że równania na amplitudy oraz elementy hamiltonianu efektywnego będą zawierały wyłącznie człony spójne, co zapewnia ekstensywność wymiarową metody. Z drugiej jednak strony, skonstruowanie kompletnej przestrzeni modelowej wymaga rozważenia ogromnej liczby wyznaczników modelowych, zwłaszcza, gdy posługujemy się dużą przestrzenią aktywną. Posłużę się prostym przykładem. Dla przestrzeni aktywnej złożonej jedynie z dwóch orbitali (HOMO i LUMO) przestrzeń modelowa ma wymiar 4. Ale wystarczy, że zwiększymy liczbę orbitali do 6 (3 obsadzone i 3 wirtualne), która nadal nie jest pokaźną liczbą, a wymiar przestrzeni modelowej wzrośnie do 400. Dodatkowo w przypadku dużych przestrzeni aktywnych pojawia się problem tzw. stanów intruderowych. Te ostatnie pojawiają się, gdy wyznaczniki z przestrzeni modelowej mają energię zbliżoną do wyznaczników należących do przestrzeni ortogonalnej, co powoduje trudności w procesie iteracyjnym.

Warto podkreślić jeszcze jedną trudność, jaką niesie ze sobą kompletność przestrzeni modelowej, a mianowicie fakt, iż znaczna ilość wyznaczników wiąże się z wyprowadzeniem i zaprogramowaniem bardzo złożonych równań. Wracając raz jeszcze do przykładu przestrzeni aktywnej złożonej z 6 orbitali: pełna przestrzeń aktywna zawiera tu 400 wyznaczników — 1 wyznacznik referencyjny, 18 jednokrotnie wzbudzonych, 99 dwukrotnie wzbudzonych, 164 trzykrotnie, 99 czterokrotnie, 18 pięciokrotnie i 1 sześciokrotnie wzbudzony wyznacznik. Zatem z formalnego punktu widzenia powinniśmy uwzględnić równania na amplitudy wzbudzeń sześciokrotnych

Wymienionych przeze mnie problemów można uniknąć lub znacznie zmniejszyć ich natężenie wprowadzając do formalizmu możliwość istnienia niekom-

pletnej przestrzeni aktywnej. Po takim zabiegu zwiększanie rozmiaru przestrzeni aktywnej nie będzie powodowało już tak gwałtownego wzrostu przestrzeni modelowej. Korelacja między rozmiarami tych dwóch przestrzeni nie będzie już tak mocna.

Ponadto pojawia się możliwość odgórnego ograniczenia typów wzbudzeń, jakie chcemy uwzględniać w przestrzeni modelowej i tym samym typów równań, które będziemy rozważać. Innymi słowy, nawet dla bardzo rozbudowanej przestrzeni aktywnej będziemy w stanie ograniczyć wzajemne relacje między wyznacznikami modelowymi na przykład do wzbudzeń jedno- i dwukrotnych i sprowadzić równania do wariantu CCSD.

Należy oczywiście zwrócić uwagę, iż ograniczenie przestrzeni modelowej wiąże się także z pojawieniem się pewnych komplikacji na poziomie rozważanego formalizmu.

Jak zostało wspomniane we wcześniejszym rozdziale wzbudzenia w obrębie przestrzeni modelowej są wykluczane. Na przykład: jeżeli w przestrzeni modelowej znajdują się wyznaczniki  $\Phi_\mu^\alpha$  i  $\Phi_\nu^\beta$ , to w przypadku kompletnej przestrzeni modelowej pojawi się również wyznacznik  $\Phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$ . A że obowiązuje zasada, iż wszystkie amplitudy z indeksami zapisanymi wyłącznie literami greckimi powinny być wyzerowane, to pojawiające się w równaniach klasterowych amplitudy  $t_\mu^\alpha$ ,  $t_\nu^\beta$  oraz  $t_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$  należy wyzerować. Sprawa się komplikuje w przypadku niekompletnej przestrzeni modelowej. Tutaj nie ma już ustalonych reguł, które amplitudy wyzerować a które nie, zerowanie następuje w zależności od typu decelowego wyznacznika, a ujmując prościej, od tego, czy należeć on będzie do przestrzeni modelowej czy ortogonalnej.

### 11.1.2 Warunek C Paldusa (C-condition)

Istnieje jeszcze jeden ważny problem związany z kompletnością i niekompletnością przestrzeni modelowej.

Rozważmy sytuację, gdy do przestrzeni modelowej należy wyznacznik  $\Phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$ , a nie należą wyznaczniki  $\Phi_\mu^\alpha$  i  $\Phi_\nu^\beta$ . Zgodnie z tym, co zostało powiedziane w podrozdziale 11.1.1, powinniśmy wyzerować amplitudę  $t_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$  a  $t_\mu^\alpha$  i  $t_\nu^\beta$  nie, jednakże normalizacja pośrednia zabrania, aby operator klasterowy generował wzbudzenia w obrębie przestrzeni modelowej. I tu pojawia się problem wynikający z eksponencjalnej natury operatora falowego, a mianowicie w rozwinięciu pojawiają się wyrazy nieliniowe. Zatem oprócz składnika operatora  $\hat{T}_2$  należy wyeliminować jeszcze składnik operatora  $\hat{T}_1^2$ , bo on również daje wzbudzenia

do wyznacznika  $\Phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$ .

Dlatego też dla rozważanej przestrzeni niekompletnej, powinniśmy wyzerować wielkość  $c_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$ :

$$c_{\mu\nu}^{\alpha\beta} = t_{\mu\nu}^{\alpha\beta} + t_{\mu}^{\alpha} t_{\nu}^{\beta} - t_{\mu}^{\beta} t_{\nu}^{\alpha} = 0 \quad (124)$$

Warunek ten zwany *warunkiem C* (ang. C-condition) został wprowadzony przez Paldusa [74, 75, 76, 77]. Wielkość  $C$ , która się w nim pojawia nawiązuje do metody mieszania konfiguracji.



## 11.2 Sformułowanie Brillouina–Wignera w ujęciu Hubača i Pittnera

W ujęciu Hubača i Pittnera [81, 82, 83] wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów odwołuje się do rachunku perturbacyjnego Brillouina–Wignera.

Do teorii tej można podejść na dwa sposoby. Pierwszy z nich oparty jest na zmodyfikowanym równaniu Blocha w formule Brillouina–Wignera [83]. Drugie, prostsze podejście polega na wyprowadzeniu odpowiednich równań bezpośrednio z równania Schrödingera:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (125)$$

oraz z zapisu funkcji falowej poprzez operator falowy:

$$\Psi = \hat{\Omega}\Phi \quad (126)$$

Zatem jeżeli podstawimy do równania Schrödingera operator falowy w postaci zaproponowanej przez Jeziorskiego i Monkhorsta, równanie 119, otrzymamy:

$$\sum_K \hat{H} e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle C_K^{(\alpha)} = \sum_K E_K e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle C_K^{(\alpha)} \quad (127)$$

Rzutuując powyższe równanie na wyznaczniki wzbudzone niezależnie dla każdej funkcji referencyjnej uzyskamy równania na amplitudy klasterowe:

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle = \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots}(K) | E_K e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle \quad (128)$$

Natomiast dokładne wartości własne,  $E_K$ , otrzymamy poprzez diagonalizację macierzy hamiltonianu efektywnego,  $H_{LK}$ :

$$\hat{H}_{LK}^{eff} = \langle \Phi_L | \hat{H} e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle \quad (129)$$

Obydwa ostatnie równania rozwiązujemy iteracyjnie. W pierwszym kroku zakładamy, że amplitudy klasterowe są równe zeru i przy takim założeniu konstruujemy hamiltonian efektywny, po diagonalizacji którego otrzymujemy wartość energii  $E_K$ . Energia ta, po wstawieniu do równania (128), da nam amplitudy, które z kolei, wstawione do równania (129) pozwolą uzyskać wartość  $E_K$  w drugiej iteracji. Ta, użyta w równaniu (128), umożliwi otrzymanie nowego zestawu amplitud ...itd. Schemat iteracyjny kontynuujemy doprowadzając do samouzgodnienia amplitud i energii. Nie sposób nie zwrócić uwagi na prostotę tej metody. W formalizmie tym nie pojawia się człon renormalizacyjny,

co sprawia, że zaprogramowanie tego schematu sprowadza się do skonstruowania hamiltonianu efektywnego i właściwej manipulacji wyznacznikami referencyjnymi.

Podejście to posiada niestety wadę w postaci braku ekstensywności wymiarowej. Dlatego też, aby zminimalizować ten błąd stosuje się iteracyjne i nieiteracyjne poprawki [81].

Równanie (128) jest punktem wyjścia dla uzyskania roboczych równań w metodzie BW-MRCCSD:

$$E_K \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots}(K) | e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle = \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle_C + \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle_{DC,L} + \langle \Phi_K | \hat{H} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots}(K) | e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle \quad (130)$$

gdzie indeks  $DC, L$  oznacza wyrazy niespójne, ale związane (*disconnected, linked*).

Korzystając z definicji (129) możemy pierwszy czynnik w ostatnim składniku zapisać jako  $\hat{H}_{KK}^{eff}$  i przenosząc składnik na lewą stronę otrzymamy:

$$(E_K - \hat{H}_{KK}^{eff}) \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots}(K) | e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle = \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle_C + \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle_{DC,L} \quad (131)$$

Równania robocze uzyskamy wprowadzając określony model klasterowy.

## CCSD

Dla wariantu CCSD mamy:

$$\hat{T}(K) = \hat{T}_{12} = \hat{T}_1(K) + \hat{T}_2(K) \quad (132)$$

i wynikające stąd równania na amplitudy  $t_i^a$  oraz  $t_{ij}^{ab}$  mają następującą postać:

$$(E_K - \hat{H}_{KK}^{eff}) \langle \Phi_i^a(K) | e^{\hat{T}_1(K)} | \Phi_K \rangle = \langle \Phi_i^a(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{12}(K)} | \Phi_K \rangle_C \quad (133)$$

$$(E_K - \hat{H}_{KK}^{eff}) \langle \Phi_{ij}^{ab}(K) | e^{\hat{T}_{12}(K)} | \Phi_K \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{12}(K)} | \Phi_K \rangle_C + \langle \Phi_{ij}^{ab}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{12}(K)} | \Phi_K \rangle_{DC,L} \quad (134)$$

## CCSDT

Dla modelu CCSDT równania robocze wynikają z nowej definicji operatora  $\hat{T}(K)$ :

$$\hat{T}(K) = \hat{T}_{123} = \hat{T}_1(K) + \hat{T}_2(K) + \hat{T}_3(K) \quad (135)$$

i mają postać:

$$(E_K - \hat{H}_{KK}^{eff}) \langle \Phi_i^a(K) | e^{\hat{T}_1(K)} | \Phi_K \rangle = \langle \Phi_i^a(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle_C \quad (136)$$

$$(E_K - \hat{H}_{KK}^{eff}) \langle \Phi_{ij}^{ab}(K) | e^{\hat{T}_{12}(K)} | \Phi_K \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle_C + \langle \Phi_{ij}^{ab}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle_{DC,L} \quad (137)$$

$$(E_K - \hat{H}_{KK}^{eff}) \langle \Phi_{ijk}^{abc}(K) | e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle = \langle \Phi_{ijk}^{abc}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle_C + \langle \Phi_{ijk}^{abc}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle_{DC,L} \quad (138)$$

Pojawiający się w równaniu (138) człon oznaczony indeksem  $(DC, L)$  możemy rozbić na elementy:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ijk}^{abc}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle_{DC,L} = \\ \hat{\mathcal{P}}(i/jk) \hat{\mathcal{P}}(a/bc) \{ \langle \Phi_i^a(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{12}(K)} | \Phi_K \rangle_C \tau_{jk}^{bc}(K) \\ + t_i^a(K) \langle \Phi_{jk}^{bc}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle_C \} \end{aligned} \quad (139)$$

gdzie  $\hat{\mathcal{P}}(i/jk)$  i  $\hat{\mathcal{P}}(a/bc)$  są operatorami antysymetryzacji [84], a  $\tau$  to amplitudy definiowane w następujący sposób:

$$\tau_{ij}^{ab}(K) = t_{ij}^{ab}(K) + t_i^a(K) t_j^b(K) - t_i^b(K) t_j^a(K) \quad (140)$$

Pojawiające się wyrażenia  $\langle \Phi_i^a(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle_C$  oraz  $\langle \Phi_{ij}^{ab}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle_C$  rozpoznajemy odpowiednio jako prawe części równań na amplitudy  $t_i^a$  i  $t_{ij}^{ab}$ , a wyrażenie  $(E_K - \hat{H}_{KK}^{eff}) \langle \Phi_{ijk}^{abc}(K) | e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle$  jest generowane w następujący sposób:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ijk}^{abc}(K) | e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle = t_{ijk}^{abc}(K) + \hat{\mathcal{P}}(i/jk) \hat{\mathcal{P}}(a/bc) \{ t_i^a(K) t_{jk}^{bc}(K) \} \\ + \hat{\mathcal{P}}(ijk) \{ t_i^a(K) t_j^b(K) t_k^c(K) \} \end{aligned} \quad (141)$$

Dwa pozostałe człony, te zawierające operatory antysymetryzacji, przesuwamy na prawą stronę równania oraz, aby uzyskać taką samą postać jak w przypadku członu  $(DC, L)$ , posilkujemy się amplitudą pomocniczą  $\tilde{\tau}_{ij}^{ab}$ :

$$\tilde{\tau}_{ij}^{ab}(K) = t_{ij}^{ab}(K) + \frac{1}{3} \{ t_i^a(K) t_j^b(K) - t_i^b(K) t_j^a(K) \} \quad (142)$$

Zatem finalna postać równania na  $t_{ijk}^{abc}$  wygląda tak:

$$\begin{aligned}
& [D_{ijk}^{abc}(K) + (E_K - \hat{H}_{KK}^{eff})]t_{ijk}^{abc}(K) \\
& = \langle \Phi_{ijk}^{abc}(K) | \hat{V} e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle_C \\
& + \hat{\mathcal{P}}(i/jk) \hat{\mathcal{P}}(a/bc) \{ (E_K - \hat{H}_{KK}^{eff}) t_i^a(K) \bar{\tau}_{ij}^{ab}(K) \\
& + \langle \Phi_i^a(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle_C \tau_{jk}^{bc}(K) \\
& + t_i^a(K) \langle \Phi_{jk}^{bc}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{123}(K)} | \Phi_K \rangle_C \}
\end{aligned} \tag{143}$$

gdzie  $D_{ijk}^{abc}(K)$  to mianownik:

$$D_{ijk}^{abc}(K) = F_{ii}(K) + F_{jj}(K) + F_{kk}(K) - F_{aa}(K) - F_{bb}(K) - F_{cc}(K) \tag{144}$$

zbudowany z elementów diagonalnych macierzy Focka odpowiadających  $K$ -temu wyznacznikowi referencyjnemu. Człony spójne znajdujące się po prawej stronie każdego z równań mają analogiczną postać jak w jednoreferencyjnej metodzie CCSDT.

Jak już zaznaczyłam we wstępie pracy to ujęcie wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów jest obecnie rozwijane w zespole kierowanym przez Pittnera [85] – [88]. Po raz pierwszy sformułowanie to zostało zaproponowane przez Čársky’ego, Mášika i Hubača [89] – [91]. W ciągu ostatnich lat metoda BW-MRCC została zaangażowana do wielu obliczeń na ciekawych układach chemicznych [92] – [103] zarówno dla kompletnej jak i niekompletnej przestrzeni modelowej. Pojawiło się również wiele opracowań dotyczących tzw. warunku  $C$  i stanów intruderowych [75] – [80]. W 2005 roku Demel i Pittner włączyli do równań metody BW-MRCC wkłady od operatora  $\hat{T}_3$  [104] a modele angażujące wzbudzenia potrójne znalazły zastosowanie w opisie m.in. cząsteczki tlenu [105, 106].

### 11.3 Sformułowanie Mukherjee'ego

Zaproponowany przez Mukherjee'ego i współpracowników [107] – [116] wariant teorii HS-MRCC należy do grupy metod stanowo specyficznych. Obecnie jest rozwijany w grupie Schaefera [117] – [119].

Przed przystąpieniem do wyprowadzenia równań, zapiszmy operator jednostkowy  $\hat{1}$  w następującej formie:

$$\hat{1} = e^{\hat{T}(K)} e^{-\hat{T}(K)} = e^{\hat{T}(K)} (\hat{P} + \hat{Q}) e^{-\hat{T}(K)} = \hat{P}_K + \hat{Q}_K \quad (145)$$

Pojawiające się tu operatory  $\hat{P}_K$  i  $\hat{Q}_K$  mają postać:

$$\hat{P}_K = \sum_L e^{\hat{T}(K)} |\Phi_L\rangle \langle \Phi_L| e^{-\hat{T}(K)} \quad (146)$$

$$\hat{Q}_K = e^{\hat{T}(K)} \hat{Q} e^{-\hat{T}(K)} \quad (147)$$

Jeżeli teraz przemnożymy lewostronnie przez operator jednostkowy równanie (122) otrzymamy:

$$\sum_K (\hat{P}_K + \hat{Q}_K) \hat{H} e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} = \sum_K E_K e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} \quad (148)$$

a w kolejnych krokach:

$$\sum_K \hat{P}_K \hat{H} e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} + \sum_K \hat{Q}_K \hat{H} e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} = \sum_K E_K e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} \quad (149)$$

$$\begin{aligned} \sum_K \sum_L e^{\hat{T}(K)} |\Phi_L\rangle \langle \Phi_L| \hat{H} e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} + \sum_K e^{\hat{T}(K)} \hat{Q} e^{-\hat{T}(K)} \hat{H} e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} \\ = \sum_K E_K e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} \end{aligned} \quad (150)$$

Wprowadzając symbole  $\bar{H}$  i hamiltonianu efektywnego:

$$\sum_K \sum_L e^{\hat{T}(K)} |\Phi_L\rangle H_{LK} c_K^{(\alpha)} + \sum_K e^{\hat{T}(K)} \hat{Q} \bar{H} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} = \sum_K E_K e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} \quad (151)$$

następnie w pierwszym członie równania zamieniamy indeksy  $K$  i  $L$ :

$$\sum_K \left[ \sum_L e^{\hat{T}(L)} |\Phi_K\rangle H_{KL} c_L^{(\alpha)} + e^{\hat{T}(K)} \hat{Q} \bar{H} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} \right] = \sum_K E_K e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} \quad (152)$$

Dążąc do otrzymania równań na amplitudy klasterowe zakładamy, iż ostatnia równość zachodzi dla każdego składnika sumy po  $K$  oddzielnie. Stąd możemy zapisać:

$$\sum_L e^{\hat{T}(L)} |\Phi_K\rangle H_{KL} c_L^{(\alpha)} + e^{\hat{T}(K)} \hat{Q} \bar{H} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} = E_K e^{\hat{T}(K)} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} \quad (153)$$

teraz mnożymy lewostronnie otrzymane równanie przez  $e^{-\hat{T}(K)}$ :

$$\sum_L e^{-\hat{T}(K)} e^{\hat{T}(L)} |\Phi_K\rangle H_{KL} c_L^{(\alpha)} + \hat{Q} \bar{H} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} = E_K |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} \quad (154)$$

Finalnym krokiem do otrzymania równań na amplitudy w stanowo specyficznym ujęciu Mukherjee'go jest rzutowanie na wyznaczniki wzbudzone względem  $K$ -tego wyznacznika  $\Phi_{ij\dots}^{ab\dots}(K)$ :

$$\sum_L \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots}(K) | e^{-\hat{T}(K)} e^{\hat{T}(L)} |\Phi_K\rangle H_{KL} c_L^{(\alpha)} + \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots}(K) | \hat{Q} \bar{H} |\Phi_K\rangle c_K^{(\alpha)} = 0 \quad (155)$$

Ostatnie równanie jest bardzo zbliżone do równania (123). Jest jednak między nimi niewielka, choć bardzo istotna różnica. W członie renormalizacyjnym równania obrazującego ujęcie Mukherjee'ego (Mk-MRCC) wektory bra i ket są zdefiniowane względem tego samego wyznacznika referencyjnego, podczas gdy we wspomnianym równaniu w ujęciu Jeziorskiego–Monkhorsta (JM-MRCC) lewy wektor jest zdefiniowany względem wyznacznika  $\Phi(K)$  a prawy względem  $\Phi(L)$ .

## 12 Równania metody JM-MRCCSDT

Jeżeli do równania Blocha w postaci komutatorowej wstawimy zaproponowaną przez Jeziorskiego i Monkhorsta formę operatora falowego i zrzućmy to równanie na podprzestrzeń konfiguracji wzbudzonych względem wyznacznika  $\Phi_K$  otrzymamy równania na amplitudy klasterowe w metodzie JM-MRCC --- równanie (123).

Dokonując projekcji na podprzestrzeń konfiguracji wzbudzonych jednokrotnie, dwukrotnie i trzykrotnie uzyskujemy równania na amplitudy wzbudzeń:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^a(K) | [e^{\hat{T}(K)}, \hat{H}_0] | \Phi_K \rangle &= \langle \Phi_i^a(K) | \hat{V} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle \\ &- \sum_L \langle \Phi_i^a(K) | e^{\hat{T}(L)} | \Phi_L \rangle \langle \Phi_L | \hat{V} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle \end{aligned} \quad (156)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{ab}(K) | [e^{\hat{T}(K)}, \hat{H}_0] | \Phi_K \rangle &= \langle \Phi_{ij}^{ab}(K) | \hat{V} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle \\ &- \sum_L \langle \Phi_{ij}^{ab}(K) | e^{\hat{T}(L)} | \Phi_L \rangle \langle \Phi_L | \hat{V} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle \end{aligned} \quad (157)$$

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ijk}^{abc}(K) | [e^{\hat{T}(K)}, \hat{H}_0] | \Phi_K \rangle &= \langle \Phi_{ijk}^{abc}(K) | \hat{V} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle \\ &- \sum_L \langle \Phi_{ijk}^{abc}(K) | e^{\hat{T}(L)} | \Phi_L \rangle \langle \Phi_L | \hat{V} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle \end{aligned} \quad (158)$$

Najwygodniejszym sposobem na wyprowadzenie równań na amplitudy jest zastosowanie formalizmu diagramatycznego.

### 12.1 Równania na amplitudy

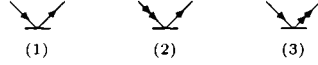
W rozdziale 3 przedstawiłam podstawy formalizmu diagramatycznego. Aby w postaci diagramatycznej przybliżyć ujęcie wieloreferencyjne należy nieco rozszerzyć dotychczasowe oznaczenia. Rozróżniamy poziomy aktywne i nieaktywne (patrz Rysunek 1) stosując następującą notację:

	– linia cząstkowa		– aktywna linia cząstkowa
	– linia dziurowa		– aktywna linia dziurowa

W przypadku linii z pojedynczymi strzałkami sumowanie przebiega zawsze

po tych samych poziomach niezależnie od tego, który z wyznaczników referencyjnych przyjmujemy jako próżnię Fermiego. Linie ze strzałkami podwójnymi oznaczają sumowanie po dziurach (cząstkach), które są zajęte (nieobsadzone) w aktualnym wyznaczniku referencyjnym.

Stąd też diagramatyczny obraz amplitud  $T_1$ :

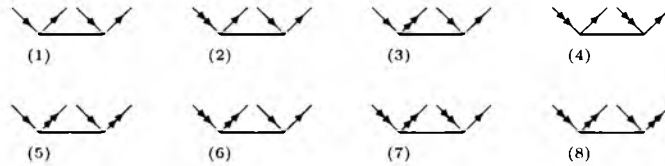


gdzie pierwszy diagram oznacza wzbudzenie z poziomu dziurowego (pasywnego) na cząstkowy (pasywny), diagram (2) jest obrazem wzbudzenia z poziomu dziurowego aktywnego na cząstkowy, a (3) z cząstkowego na dziurowy aktywny. Z każdym diagramem powiązany jest operator:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} i \quad a \\ \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array} = t_i^a a^\dagger i & \begin{array}{c} \mu \quad a \\ \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array} = t_\mu^a a^\dagger \mu & \begin{array}{c} i \quad \alpha \\ \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array} = t_i^\alpha \alpha^\dagger i \end{array}$$

Jak widać wszystkie linie z podwójnymi strzałkami oznaczone są literami greckimi, a te z pojedynczymi – literami alfabetu łacińskiego.

Dla amplitud  $T_2$  mamy 8 różnych przypadków:

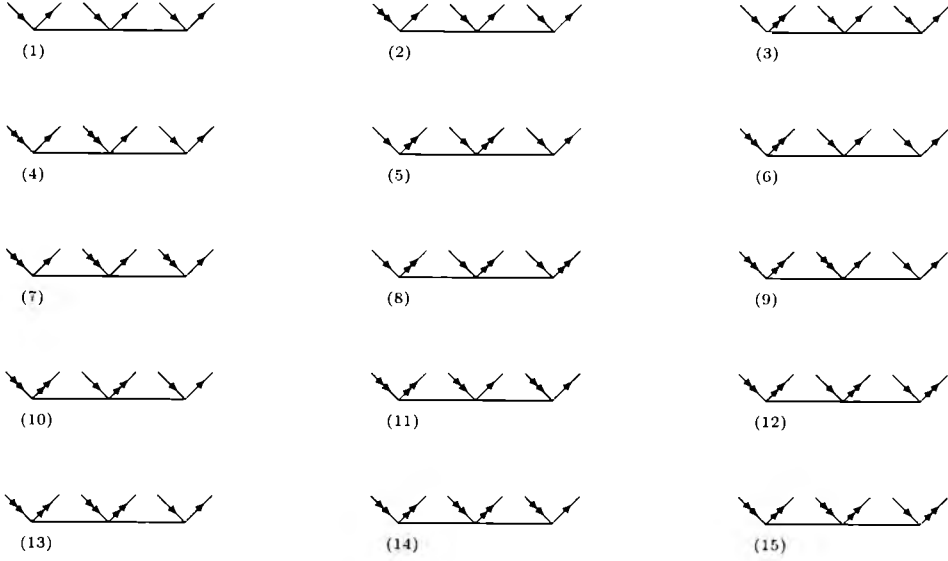


i analogicznie jak dla amplitud wzbudzeń pojedynczych stosujemy notację:

$$\begin{array}{lll} \begin{array}{c} i \quad a \quad j \quad b \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array} = t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger j i & \begin{array}{c} \mu \quad a \quad j \quad b \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array} = t_{\mu j}^{ab} a^\dagger b^\dagger j \mu & \begin{array}{c} i \quad \alpha \quad j \quad b \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array} = t_{ij}^{\alpha b} \alpha^\dagger b^\dagger j i \\ \begin{array}{c} \mu \quad a \quad \nu \quad b \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array} = t_{\mu\nu}^{ab} a^\dagger b^\dagger \nu \mu & \begin{array}{c} i \quad \alpha \quad j \quad \beta \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array} = t_{ij}^{\alpha\beta} \alpha^\dagger \beta^\dagger j i & \begin{array}{c} \mu \quad \alpha \quad j \quad b \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array} = t_{\mu j}^{\alpha b} \alpha^\dagger b^\dagger j \mu \\ \begin{array}{c} \mu \quad \alpha \quad \nu \quad b \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array} = t_{\mu\nu}^{\alpha b} \alpha^\dagger b^\dagger \nu \mu & \begin{array}{c} \mu \quad \alpha \quad j \quad \beta \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array} = t_{\mu j}^{\alpha\beta} \alpha^\dagger \beta^\dagger j \mu & \end{array}$$



Po wprowadzeniu wzbudzeń potrójnych otrzymamy 15 różnych typów amplitud  $T_3$ :



Identycznie jak w poprzednich przypadkach z każdą amplitudą powiązany jest oczywiście operator, np.:

$$\begin{array}{c} i \quad \alpha \quad j \quad b \quad k \quad c \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \end{array} = t_{ijk}^{\alpha bc} \alpha^\dagger b^\dagger c^\dagger k j i$$

$$\begin{array}{c} \mu \quad a \quad j \quad b \quad k \quad c \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \end{array} = t_{\mu jk}^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger k j \mu$$

$$\begin{array}{c} \mu \quad \alpha \quad \nu \quad \beta \quad k \quad \gamma \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \end{array} = t_{\mu \nu k}^{\alpha \beta \gamma} \alpha^\dagger \beta^\dagger \gamma^\dagger k \nu \mu$$

## 12.2 Hamiltonian efektywny

Wybierając dany model obliczeniowy (zarówno w wieloreferencyjnym jak i jednoreferencyjnym wariacie metody sprzężonych klasterów) decydujemy się na ograniczenie rozwinięcia operatora klasterowego, równanie (43), do interesujących nas wzbudzeń pomijając wzbudzenia wyższe. W mojej pracy ograniczyłam się do wzbudzeń jedno-, dwu- i trzykrotnych. Oznacza to, że podczas wyprowadzania równań na amplitudy dokonywałam projekcji na wyznaczniki

wzbudzone jedno-, dwu- i trzykrotnie w stosunku do  $K$ -tego wyznacznika referencyjnego, równania (157) i (158).

Dobór modelu narzuca restrykcje na sposób, w jaki jest konstruowana przestrzeń ortogonalna. Jednakże nie wpływa to na strukturę przestrzeni modelowej. Jeżeli chcemy zachować jej kompletność dopuszczamy w jej obrębie wzbudzenia wyższe od założonego modelu obliczeniowego. Jeżeli formalnie wprowadzimy operator  $W$  odpowiedzialny za wzbudzenia w przestrzeni modelowej (zakładamy, że  $\Phi_L = \Phi_{\mu\nu\dots}^{\alpha\beta\dots}(K)$ ), to otrzymamy:

$$W_{\mu\nu\dots}^{\alpha\beta\dots}(K) = \langle \Phi_{\mu\nu\dots}^{\alpha\beta\dots}(K) | \hat{H} e^{\hat{T}_{123}} | \Phi_K \rangle = \hat{H}_{LK}^{eff} \quad (159)$$

a więc elementy hamiltonianu efektywnego.

Poziom wzbudzenia elementów  $W_{\mu\nu\dots}^{\alpha\beta\dots}$  jest całkowicie niezależny od przyjętego modelu CC. Operator klasterowy po prawej stronie równania 159 zawiera operatory do  $T_3$  włącznie, natomiast projekcja na wyznaczniki  $\Phi_{\mu\nu\dots}^{\alpha\beta\dots}$  może dotyczyć dowolnych wzbudzeń.

Mówiąc o wariantach zrealizowanych należy odróżnić rozważania teoretyczne sprowadzające się do wygenerowania odpowiednich równań. Tutaj założyłam model CCSDT, co, jak wspomniałam, sprowadza się do tego, że z wyznaczników referencyjnych tworzy się wzbudzenia co najwyżej trzykrotne.

Równocześnie przyjąłam, że w przestrzeni modelowej znajdują się funkcje różniące się co najwyżej wzbudzeniami trzykrotnymi. "Amplitudy" pojawiające się w obrębie przestrzeni modelowej są wyposażone wyłącznie w indeksy greckie, a w postaci diagramatycznej znajdziemy tylko linie z podwójnymi strzałkami. Ponadto diagramy przedstawiające operator  $\hat{W}$  mają w wertsie podwójną linię ciągłą, na przykład:

$$\text{Diagram 1: A vertex with two incoming lines (labeled } \mu \text{ and } \alpha \text{) and one outgoing line (labeled } \mu \text{). The vertex is connected to a double line.} \quad (K) = W_{\mu}^{\alpha}(K) \alpha^{\dagger} \mu$$

$$\text{Diagram 2: A vertex with four incoming lines (labeled } \mu, \alpha, \nu, \beta \text{) and two outgoing lines (labeled } \mu, \nu \text{). The vertex is connected to a double line.} \quad (K) = W_{\mu\nu}^{\alpha\beta}(K) \alpha^{\dagger} \beta^{\dagger} \mu \nu$$

$$\text{Diagram 3: A vertex with six incoming lines (labeled } \mu, \alpha, \nu, \beta, \xi, \gamma \text{) and three outgoing lines (labeled } \mu, \nu, \xi \text{). The vertex is connected to a double line.} \quad (K) = W_{\mu\nu\xi}^{\alpha\beta\gamma}(K) \alpha^{\dagger} \beta^{\dagger} \gamma^{\dagger} \mu \nu \xi$$

Diagramatyczny wkład do równań na amplitudy  $W_{\mu}^{\alpha}$  w metodzie HS-MRCCSDT jest identyczny z tym do równań na amplitudy wzbudzeń pojedynczych w jednoreferencyjnej metodzie sprzężonych klasterów. Podobnie diagramatyczne roz-

winięcia operatorów  $W_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$  i  $W_{\mu\nu\xi}^{\alpha\beta\gamma}$  są takie same jak ich odpowiedniki z metody SRCCSDT. Elementy macierzowe operatora  $H^{eff}$  są tworzone z "amplitud" (bez mianownika) dotyczących wzbudzeń w obrębie przestrzeni modelowej, jak to zostało szczegółowo wyjaśnione w rozdziale 13.

W oparciu o wspomniane powyżej założenia co do formy operatora klastrowego ( $T_{123}$ ) oraz rodzaju wzbudzeń występujących w przestrzeni modelowej (maks. 3) zostały skonstruowane wkłady diagramatyczne zebrane w załączniku B. Natomiast obliczenia, których wyniki zostały zebrane w Tabelach 1 - 9, dotyczą bardzo małych przestrzeni modelowych, o wymiarze 2 lub 4, otrzymanych dla przestrzeni aktywnej typu HOMO-LUMO.

## 13 Realizacja programu

Jak wspomniałam we wstępie, jednym z podstawowych założeń było, iż opracowywany przeze mnie program na wieloreferencyjną metodę sprzężonych klasterów ma być dołączony do istniejącego już pakietu ACES2. W przypadku algorytmu wieloreferencyjnej metody CC w ujęciu przestrzeni Hilberta dołączenie go do istniejącego pakietu w postaci odrębnego modułu jest bardzo trudne. Rozwiązywanie równań CC dla wielu funkcji referencyjnych jest niczym innym jak równoczesnym iterowaniem wielu rozwiązań, co się wiąże z każdorazowym redefiniowaniem próżni Fermiego, a co za tym idzie z ponownym sortowaniem całek dwuelektronowych i ponownym wyznaczaniem energii referencyjnej (wartości oczekiwanej dla aktualnej próżni Fermiego). Z tego powodu, bez doskonałej znajomości struktury wyjściowego pakietu, dołączenie nowego modułu w sposób skuteczny jest niemożliwe. Stąd też najlogiczniejszym rozwiązaniem jest samodzielne opracowanie, poza głównym programem dla wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów, również kilku innych istotnych modułów, które będą współdziałać z częścią wieloreferencyjną.

Konieczność napisania niektórych podprogramów na własną rękę wynika również z faktu, iż wszystkie istniejące i dostępne w Zakładzie Chemii Teoretycznej programy dla metod posthartree-fockowskich skonstruowane są na bazie metody RHF, podczas gdy mój program musiał być oparty na metodzie UHF.

W ramach opracowywanego przeze mnie programu na wieloreferencyjną metodę CC przygotowałam następujące moduły:

- 1) Program SCF
- 2) Program transformujący całki jedno- i dwuelektronowe
- 3) Program sortujący całki dwuelektronowe
- 4) Program dla jednoreferencyjnej metody CC dla modelu uwzględniającego wzbudzenia pojedyncze, podwójne i potrójne (CCSDT) w ramach formalizmu UHF.

Część wieloreferencyjna:

- 5) Modyfikacja równań na amplitudy klasterowe w metodzie BW-MRCCSD
- 6) Modyfikacja równań na amplitudy klasterowe w metodzie BW-MRCCSDT

- 7) Konstrukcja hamiltonianu efektywnego w metodzie BW-MRCC
- 8) Równania na amplitudy klasterowe w metodzie MRCC w ujęciu Jeziorskiego i Monkhorsta
- 9) Konstrukcja członów renormalizacyjnego
- 10) Hamiltonian efektywny w metodzie MRCC w ujęciu Jeziorskiego i Monkhorsta

Warto podkreślić, że z pakietu wyjściowego ACES2 zostawiłam jedynie program, którego zadaniem jest przygotowywanie całek jedno- i dwuelektronowych na bazie funkcji gaussowskich.

## 1) program SCF

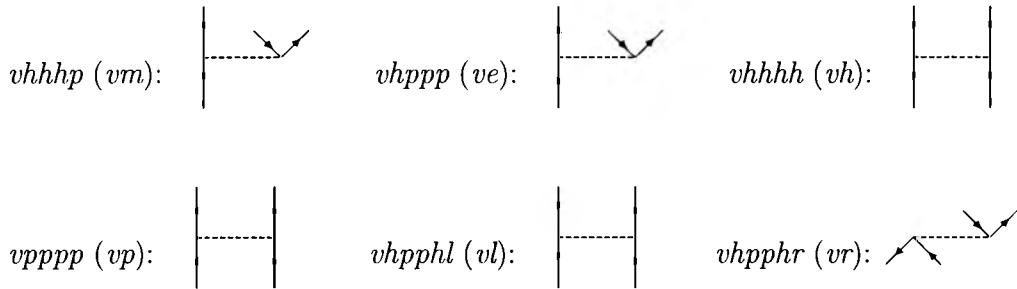
Jako że w przestrzeni modelowej mogą występować wyznaczniki powstałe w wyniku wzbudzeń elektronów  $\alpha$  na inne spinorbitale niż elektrony  $\beta$ , pierwszy moduł musi być oparty na metodzie UHF. Oznacza to, że macierz gęstości  $\mathbf{P}$  i macierz Focka  $\mathbf{F}$  musiały zostać przygotowane niezależnie dla dwóch bloków spinowych, a równania HF rozwiązane osobno dla bloku  $\alpha$  i  $\beta$  (podrozdział 4.2). Na tym etapie wyznaczana jest również energia referencyjna dla wszystkich wyznaczników modelowych (przyjmowanych kolejno jako próżnia Fermiego). Program ten został zwektoryzowany tzn. wszystkie dokonywane w nim obliczenia są zapisane poprzez mnożenie macierzy. Zabieg taki znacznie zwiększa wydajność programu.

## 2) program transformujący całki jedno- i dwuelektronowe

Procedurę tę nazywamy transformacją czteroindeksową i polega ona na transformacji całek do bazy orbitali molekularnych. Podobnie jak poprzedni etap została ona w pełni zwektoryzowana. Jest wykonywana niezależnie dla trzech bloków spinowych:  $\alpha\alpha$ ,  $\beta\beta$  i  $\alpha\beta$ .

### 3) program sortujący całki dwuelektronowe

Po transformacji w obrębie wszystkich trzech bloków spinowych następuje etap sortowania całek dwuelektronowych na grupy odpowiadające poszczególnym typom diagramów:

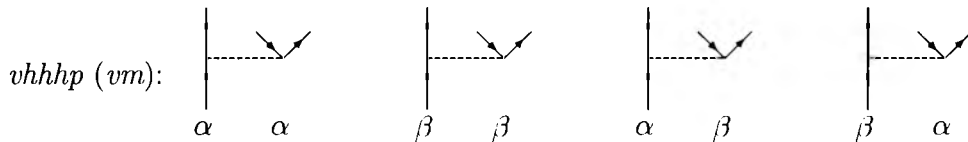


Sposób oznaczania całek jest prosty:

litera  $v$  oznacza całkę dwuelektronową,  $h$  – linię dziurową,  $p$  – linię cząstkową. Stąd, na przykład,  $vhpphl$  symbolizuje zbiór całek z dwiema liniami dziurowymi i dwiema cząstkowymi. Ponadto dodatkowy indeks  $l$  mówi o "drabinowej" formie tych całek. W nawiasach zamieściłam najczęściej w praktyce stosowane skrócone oznaczenia całek.

Sortowanie odbywa się niezależnie dla każdego bloku spinowego. Na tym etapie obliczeń dokonujemy również antysymetryzacji całek, dla bloków  $\alpha\alpha$  i  $\beta\beta$ . W przypadku bloku  $\alpha\beta$  konieczne jest utworzenie dwóch zbiorów całek:  $\alpha\beta$  oraz  $\beta\alpha$ .

Przykładowo w przypadku całki  $vhhhp$  uzyskujemy:

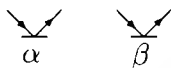


#### 4) program dla jednoreferencyjnej metody CC dla modelu uwzględniającego wzbudzenia pojedyncze, podwójne i potrójne (CCSDT)

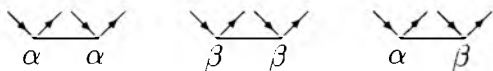
Jednym z najistotniejszych i tym samym najtrudniejszych do opracowania jest program na metodę sprzężonych klasterów uwzględniający pełne wzbudzenia potrójne. Został on, tak samo jak poprzednie moduły, napisany dla funkcji typu UHF. Punktem wyjścia był dla mnie dostępny w Zakładzie Chemii Teoretycznej program na jednoreferencyjną metodę CCSD dla układów otwartopowłokowych. Moim zadaniem było wprowadzenie operatora pełnych wzbudzeń potrójnych, co wiązało się z wyprowadzeniem równań w postaci diagramatycznej, ich zaprogramowaniem oraz dokonaniem faktoryzacji i wektoryzacji.

O ile wyprowadzenie równań dla metody zamkniętopowłokowej nie jest trudnym wyzwaniem, to sytuacja komplikuje się, gdy wkraczamy na pole metod otwartopowłokowych.

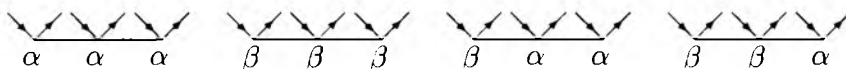
Dla każdego bloku spinowego musimy skonstruować osobny zestaw diagramów (równań). W przypadku operatora  $\hat{T}_1$  mamy do czynienia z dwoma blokami spinowymi:



dla operatora  $\hat{T}_2$  mamy trzy bloki spinowe

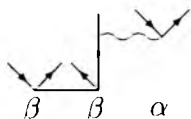


a sytuacja najbardziej złożona ma miejsce w przypadku operatora wzbudzeń potrójnych, ponieważ tutaj bloków spinowych mamy aż cztery:

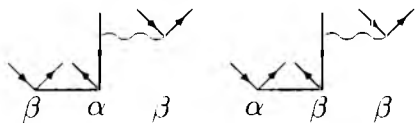


Nie tylko zwielokrotnienie liczby diagramów może stanowić komplikację, ale również fakt, iż w każdym z bloków spinowych zawiera się więcej diagramów niż w przypadku metody RHF.

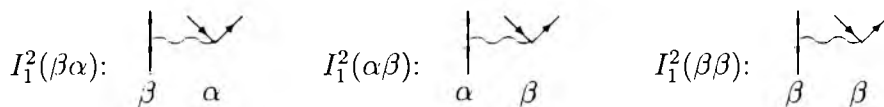
Na przykład dla diagramu należącego do bloku spinowego  $\beta\beta\alpha$ :



aby uwzględnić pełny wkład do amplitudy  $\beta\beta\alpha$  należy rozpatrzeć również następujące kombinacje:

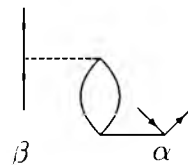


Komplikacja tutaj się jednak nie kończy, albowiem pomimo, iż wszystkie trzy powyższe diagramy dotyczą tego samego bloku spinowego, w każdym z nich spotykamy się z innym elementem pośrednim:

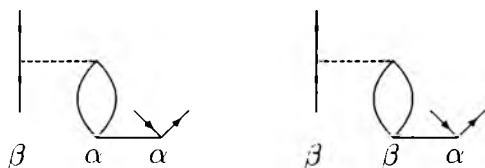


Przyjrzyjmy się elementowi  $I_1^2(\beta\alpha)$ .

W jego "skład" wchodzi między innymi diagram:



Zauważmy, że na pętli może być zarówno spin  $\alpha$  jak i  $\beta$ . Zatem tak naprawdę potrzebujemy dwóch różnych elementów:



Chcę również zaznaczyć, że równania w części jednoreferencyjnej muszą zostać zaprogramowane w wariancie niehartree-fockowskim, jako że zmiana wyznacznika referencyjnego na inny niż ten otrzymany bezpośrednio w SCFie implikuje pojawienie się tzw. całek niehartree-fockowskich. Równania diagramatyczne w postaci sfaktoryzowanej zamieściłam w załączniku A. Dla podkreślenia, że muszą one zawierać człony niehartree-fockowskie te ostatnie zostały wyłączone z elementów hamiltonianu transformowanego i zapisane jawnie w równaniu.



Nie wszystkie diagramy pośrednie występują w równaniach w formie kompletnej. Oprócz wspomnianego wyłączenia diagramów niehartree-fockowskich, także niektóre diagramy pośrednie występujące w równaniach na  $T_1$  i  $T_2$  nie mogą być uwzględnione w formie kompletnej ze względu na możliwość dwukrotnego wyznaczania tego samego wkładu diagramatycznego.

## 5) iteracyjne rozwiązywanie równań w ramach sformułowania Brillouina–Wignera

Głównym nowym elementem jaki pojawia się w metodzie BW-MRCC jest konieczność równoczesnego iterowania równań dla wszystkich wyznaczników referencyjnych. Odbywa się to w taki sposób, że po przyjęciu konkretnego wyznacznika jako funkcji referencyjnej (i równocześnie nowej próżni Fermiego) wyznacza się wkłady do amplitud zdefiniowanych dla tego wyznacznika pochodzące od wyrazów zapisanych w równaniach załącznika A. Kompletujemy zbiór "amplitud" dla każdego wyznacznika z osobna i przechowujemy je na dysku. Cudysłów przy słowie amplitud umieściłam dlatego, że są to na razie wielkości bez dołączonego mianownika. Na tym etapie "amplitudy" są wyznaczone w sposób kompletny także jeżeli odnoszą się do wzbudzeń w obrębie wyznaczników modelowych. Te ostatnie muszą być zidentyfikowane i wykorzystane do konstrukcji hamiltonianu efektywnego. Jak wiemy jego elementami są właśnie "amplitudy" czyli elementy macierzowe zdefiniowane jako

$$W_{\mu\nu}^{\alpha\beta} = \langle \Phi_{\mu\nu}^{\alpha\beta} | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_o \rangle$$

Poszczególne kolumny macierzy hamiltonianu efektywnego odnoszą się do konkretnych wyznaczników referencyjnych. Po skonstruowaniu macierzy  $H_{eff}$  odpowiednie elementy w tablicy "amplitud" zostają wyzerowane — wypełnia się w ten sposób warunek na zakaz włączania do operatora falowego amplitud odnoszących się do wzbudzeń w obrębie przestrzeni modelowej. Wkłady do energii wyznaczone dla poszczególnych wyznaczników referencyjnych stanowią diagonalne elementy hamiltonianu efektywnego. Po wyznaczeniu — w ramach jednej iteracji — "amplitud" dla wszystkich wyznaczników referencyjnych i tym samym po skonstruowaniu pełnej macierzy hamiltonianu efektywnego dokonujemy diagonalizacji hamiltonianu efektywnego uzyskując dla  $m$  wymiarowej przestrzeni modelowej  $m$  wartości własnych. Spośród nich wybieramy tę, na którą zdecydowaliśmy się przy konstrukcji metody typu "state selective". Wybrana

wartość własna,  $\epsilon$  posłuży do wyznaczenie mianownika zgodnie z wyrażeniem

$$D = e_i + e_j + \cdots - e_a - e_b - \cdots + \epsilon$$

Znajomość  $\epsilon$  jest tutaj kluczowa, gdyż dzięki temu możemy przejść do wyznaczenia z elementów macierzowych ("amplitud") prawdziwych amplitud tzn. takich z dołączonym mianownikiem. Co więcej, etap dołączania mianownika następuje po wykonaniu  $k$ -tej iteracji dla wszystkich wyznaczników referencyjnych. Diagonalizacja macierzy hamiltonianu efektywnego wyznacza także poszukiwaną energię całkowitą w metodzie Brillouina–Wignera, będącą ostatecznym wynikiem obliczeń.

Należy wspomnieć, że równania na amplitudy klasterowe w metodzie BW-MRCC nie są do końca identyczne z tymi jakie występują w metodzie jednoreferencyjnej. Są one wzbogacone o wyrazy niespójne, patrz równania 136 i 140.

Zatem podsumowując: dla każdej iteracji równań w metodzie BW-MRCC:

- tworzymy zestaw "amplitud" (elementów macierzowych czyli amplitud pozbawionych mianownika) dla każdego wyznacznika
- konstruujemy hamiltonian efektywny, a następnie zerując amplitudy dotyczące wzbudzeń między wyznacznikami referencyjnymi
- diagonalizujemy macierz hamiltonianu efektywnego otrzymując wartość poszukiwanej energii
- wyznaczamy stosowny mianownik (dodając wartość poprawki do energii)
- wyznaczamy amplitudy dla każdego wyznacznika referencyjnego i zapisujemy je na dysku (do wykorzystania w następnej iteracji)
- przechodzimy do kolejnej iteracji

## 6) konstrukcja członu renormalizacyjnego w metodzie JM-MRCC

Równania na amplitudy wzbudzeń generujemy dokonując projekcji na wyznaczniki wzbudzone (równania (156), (157), (158)). Jak już zostało wspomniane we wcześniejszych rozdziałach równania te składają się z dwóch części: członu głównego i tzw. członu renormalizacyjnego. Co również zostało zaznaczone, człon główny daje wkład diagramatyczny identyczny z tym, który znamy z metody SRCCSDT:

$$\langle \Phi_i^a(K) | \hat{V} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3}$$

Dla wszystkich trzech podzbiorów amplitud pojedynczych otrzymujemy takie same zestawy wyrażeń.

Analogicznie w przypadku amplitud  $t_{ij}^{ab}$  i  $t_{ijk}^{abc}$ :

$$\langle \Phi_{ij}^{ab}(K) | \hat{V} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} +$$

$$\text{diagram 5} + \text{diagram 6} + \text{diagram 7} + \text{diagram 8}$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc}(K) | \hat{V} e^{\hat{T}(K)} | \Phi_K \rangle = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} +$$

$$\text{diagram 3} + \text{diagram 4} +$$

Różnica pojawia się w członie renormalizacyjnym. Człon renormalizacyjny generuje diagramy, które nie pojawiają się w teorii jednoreferencyjnej metody CC. Diagramy te zostały zgromadzone w załączniku B. W tym przypadku musimy rozpatrzyć osobno wszystkie przypadki ponieważ liczba i forma diagramów renormalizacyjnych zależy od wybranego aktualnie podzbioru amplitud, innymi słowy, zależy od aktualnie przyjętej próżni.

## 7) Schemat iteracyjny w metodzie JM-MRCC

W ogólnym zarysie iteracyjne rozwiązywanie równań w metodzie JM-MRCC jest podobne do metody BW-MRCC. Oczywiście, występują fundamentalne różnice między obiema metodami sprowadzającymi się do trzech punktów:

- obecność członu renormalizacyjnego w metodzie JM-MRCC i jego brak w metodzie BW-MRCC
- mianownik w metodzie JM-MRCC jest konstruowany w sposób identyczny jak w metodzie SRCC, natomiast w metodzie BW-MRCC w mianowniku dodatkowo występuje wartość energii
- w metodzie BW-MRCC są obecne diagramy niespójne; w metodzie JM-MRCC także pojawiają się diagramy pozornie niespójne, ale o zupełnie innej naturze niż te w BW-MRCC.

Zatem schemat iteracyjny sprowadza się do wyznaczenia – dla każdego wyznacznika referencyjnego:

- wkładu do "amplitud", innymi słowy wyznaczenie wartości elementów macierzowych pierwszego składnika po prawej stronie równań 158, 159 i 160;
- zapamiętania kolumny macierzy hamiltonianu efektywnego biorąc wartości "amplitud" odnoszących się do wzbudzeń w obrębie przestrzeni modelowej;
- wyznaczenie wkładu do "amplitud" pochodzącego od członu renormalizacyjnego ;
- dołączenie mianownika do odpowiednich elementów macierzowych czyli wyznaczenie amplitud (bez cudzysłowu);
- po skonstruowaniu pełnej macierzy hamiltonianu efektywnego następuje jego diagonalizacja i wyznaczenie wartości poszukiwanej energii.

Należy podkreślić, że dołączenie mianownika do "amplitud" jest możliwe dla każdego wyznacznika oddzielnie, gdyż jest on (mianownik) zdefiniowany wyłącznie przez wartości energii orbitalnych. W przypadku ujęcia Brillouina-Wignera, do mianownika wchodzi jeszcze wartość energii, która jest wyznaczana dopiero po diagonalizacji macierzy hamiltonianu efektywnego i mianownik jest znany dopiero po przebiegu pełnej pętli po wszystkich wyznacznikach.

Równocześnie mianownik — poprzez występującą w nim wartość energii — jest elementem sprzęgającym wszystkie wyznaczniki referencyjne. W metodzie Jeziorskiego-Monkhorsta rolę elementu sprzęgającego pełni wyraz renormalizacyjny — jak wiemy występuje w nim suma po wszystkich wyznacznikach referencyjnych z przywołaniem zbioru amplitud właściwych dla aktualnego wyznacznika pod sumą. Oczywiście, w ramach jednej iteracji konieczne jest wykonanie pętli po wszystkich wyznacznikach, ponieważ musi być skonstruowana pełna macierz hamiltonianu efektywnego, konieczna do wyznaczenia — w następnej iteracji — wkładów pochodzących od wyrazów renormalizacyjnych. Sama diagonalizacja nie jest istotna dla cyklu iteracyjnego, ma charakter informacyjny o wartości energii w kolejnej iteracji. Na dobrą sprawę diagonalizację hamiltonianu efektywnego możnaby wykonać tylko raz po uzbieźnieniu rozwiązań, aby uzyskać ostateczny wynik obliczeń.

## 14 Wstępne zastosowania

### 14.1 Metoda BW-MRCC

Opracowany program został wykorzystany do wstępnych obliczeń mających na celu głównie zilustrowanie jego możliwości. Przetestowałam funkcjonowanie programu na przykładzie trzech cząsteczek: rodnika  $CH_2$ , cząsteczki tlenu  $O_2$  oraz cząsteczki  $F_2$ .

#### 14.1.1 Rodnik $CH_2$

Przedmiotem obliczeń często analizowanym w kontekście obliczeń metodą wieloreferencyjną jest cząsteczka  $CH_2$ . W stanie podstawowym występuje ona jako tryplet i w odniesieniu do tego stanu zwykle nie ma żadnych problemów z wykorzystaniem metod jednoreferencyjnych. Natomiast w stanach wzbudzonych, zwłaszcza w  $^1A_1$  pojawia się silna domieszka drugiej konfiguracji i tutaj konieczne jest zastosowanie metody wieloreferencyjnej. W poniższej tabeli przedstawiono energię wzbudzenia wertykalnego ze stanu  $^3B_1$  do stanu  $^1A_1$  dla szeregu nowoopracowanych przeze mnie wariantów metody CCSDT, patrz Tabela 1.

Wyznaczane przejścia dotyczą różnych stanów spinowych toteż dla przejść wertykalnych nie ma zadowalających danych doświadczalnych. Obliczenia wykonałam dla dwóch baz funkcyjnych Dunninga, cc-pVDZ oraz cc-pVTZ [120, ?]. W pierwszej kolumnie zestawiałam stosowane metody obliczeniowe, w dwóch kolejnych zoptymalizowane parametry strukturalne. Energie przejść wertykalnych podaję w dwóch wariantach: bez poprawki SE, eliminującej błąd braku wymiarowości ekstensywnej oraz z poprawką SE. Dla obu rozważanych baz poprawka SE obniża wartość energii o około 0.6 kcal/mol dla bazy double zeta i 0.9 kcal/mol dla bazy triple zeta. Wymienione warianty w większości są dostępne w literaturze z wyjątkiem modelu CC3, który nie był w kontekście metody BW-MR wykorzystywany. Wariant CC3, aczkolwiek prostszy niż CCSDT-3, jest znany z tego, że dostarcza wyniki bardzo zbliżone do tego ostatniego modelu. Ze względu na niewielką komplikację w programie, nie byłam w stanie wyznaczyć poprawki nieiteracyjnej dla metody CCSD(T).

Tabela 1: Energia przejścia wertykalnego dla rodnika  $CH_2$  wg różnych modeli metody BW-MRCC

Metoda	Stan podstawowy $^3B_1$			Stan wzbudzony $^1A_1$	
				[kcal/mol]	
	$R_e(C-H)$ [Å]	$\alpha_e(HCH)$ [°]	$E_e$ [j.at.]	bez SE <sup>a</sup>	z SE <sup>b</sup>
<i>cc-pVDZ</i>					
<b>CCSD</b>	1.0937	132.3	-39.04192	25.31	24.68
<b>CCSD(T)</b>	1.0950	132.2	-39.04288	25.35	—
<b>CCSDT-1a</b>	1.0948	132.2	-39.04372	25.22	24.61
<b>CCSDT-1b</b>	1.0948	132.2	-39.04371	25.92	24.61
<b>CC3</b>	1.0948	132.2	-39.04381	25.26	24.64
<b>CCSDT-3</b>	1.0948	132.2	-39.04364	25.22	24.61
<b>CCSDT</b>	1.0953	132.2	-39.04410	25.22	24.62
<i>cc-pVTZ</i>					
<b>CCSD</b>	1.0771	133.5	-39.07506	22.01	21.10
<b>CCSD(T)</b>	1.0794	133.5	-39.07848	21.69	—
<b>CCSDT-1a</b>	1.0784	133.5	-39.07853	21.90	21.04
<b>CCSDT-1b</b>	1.0784	133.5	-39.07852	21.91	21.05
<b>CC3</b>	1.0784	133.5	-39.07872	21.98	21.10
<b>CCSDT-3</b>	1.0784	133.5	-39.07839	21.90	21.02
<b>CCSDT</b>	1.0785	133.5	-39.07897	21.93	21.07
<b>Eksp.</b>	1.0753	133.9	—	—	—

<sup>a</sup> bez poprawki wymiarowo ekstensywnej

<sup>b</sup> z uwzględnieniem poprawki wymiarowo ekstensywnej

W kolejnej tabeli, Tabela 2, przedstawiłam wyniki obliczeń energii przejścia adiabatycznego do tegoż samego stanu wzbudzonego,  $^1A_1$ . Zamieściłam uzyskane wartości dla tych wariantów, dla których brak jest takich danych w literaturze. Podane w kolumnach 2 i 3 wartości parametrów geometrycznych zostały zoptymalizowane dla stanu docelowego ( $^1A_1$ ). W tym przypadku dysponujemy wartościami doświadczalnymi energii wzbudzenia. Dla dwóch zastosowanych baz funkcyjnych zgodność z doświadczeniem jest zróżnicowana, na korzyść, oczywiście, bazy większej, tzn. pVTZ. Zdecydowanie lepiej koreluje się z doświadczeniem wariant uwzględniający poprawkę wymiarowo-ekstensywną. Oprócz metody CC3, dla której, jak już wspomniałam nie znalazłam w literaturze żadnych wieloreferencyjnych zastosowań, podałam także wyniki metody CCSDT-1b. Również jest wiadomo, że ten wariant jest bardzo zbliżony do bar-

Tabela 2: Energia przejścia adiabatycznego do stanu  $^1A_1$  dla rodnika  $CH_2$  wg różnych modeli metody BW-MRCC

Metoda	Energia wzbudzenia [kcal/mol]			
	$R_e(\text{C-H})$ [Å]	$\alpha_e(\text{HCH})$ [°]	bez SE <sup>a</sup>	z SE <sup>b</sup>
	<i>cc-pVDZ</i>			
<b>CCSD</b>	1.1261	101.0	13.45	13.00
<b>CCSD(T)</b>	1.1278	100.8	12.76	—
<b>CCSDT-1a</b>	1.1278	100.8	13.18	12.74
<b>CCSDT-1b</b>	1.1279	100.8	13.18	12.74
<b>CC3</b>	1.1277	100.8	13.12	12.69
<b>CCSDT-3</b>	1.1276	100.8	13.20	12.70
<i>cc-pVTZ</i>				
<b>CCSD</b>	1.1077	102.2	10.52	9.86
<b>CCSDT-1b</b>	1.1101	101.8	10.18	9.56
<b>CC3</b>	1.1101	101.8	10.12	10.08
<b>CCSDT-3</b>	1.1101	101.8	10.63	10.00
<b>Eksp.</b>	1.1070	102.4	9.03	

<sup>a</sup> bez poprawki wymiarowo ekstensywnej

<sup>b</sup> z uwzględnieniem poprawki wymiarowo ekstensywnej

dziej rozpowszechnionemu w literaturze wariantu CCCSDT-1a. Znajduje to tutaj pełne potwierdzenie: dla bazy pVDZ wyniki obu wariantów są identyczne.



### 14.1.2 Cząsteczka $O_2$

W obliczeniach dla cząsteczki tlenu, w stanie podstawowym występującej jako tryplet, ważną rolę odgrywa sposób wygenerowania funkcji Hartree-Focka. W obliczeniach wieloreferencyjnych przyjmuje się często dla  $O_2$  singletowy stan wyjściowy by na poziomie korelacyjnym wyznaczyć energię zarówno trypletów jak i singletów. W tym przypadku postąpiłam podobnie jednakże z małą modyfikacją. Punktem wyjścia w obliczeniach był jon  $O_2^{2-}$ , a więc cząsteczka tlenu dwukrotnie zjonizowana ujemnie. Jon  $O_2^{2-}$  tworzy układ zamkniętopowłokowy i można potraktować go metodą RHF. W rezultacie otrzymałam rozwiązanie, w którym dwa orbitale o najwyższej energii były dokładnie zdegenerowane. Po zakończeniu cyklu SCF, przed wejściem do modułu realizującego transformację czteroindeksową, zmniejszyłam o 2 liczbę elektronów, zatem wróciłam do neutralnej cząsteczki  $O_2$ , w której orbital HOMO jest obsadzony dwoma elektronami natomiast energia orbitali HOMO i LUMO jest identyczna. Jest to więc idealny układ dla obliczeń wieloreferencyjnych. Włączając obydwie wspomniane orbitale do przestrzeni aktywnej otrzymuję w przestrzeni modelowej (kompletnej) cztery wyznaczniki referencyjne. Chcę zaznaczyć, że przy tego rodzaju zonglowaniu liczbą elektronów (innymi słowy: liczbą obsadzonych orbitali molekularnych) szczególnie korzystny był fakt, iż program SCF został napisany dla potrzeb niniejszej pracy i mogłam dowolnie ingerować w obsadzenie orbitali na styku obliczeń SCF i części korelacyjnej.

Diagonalizacja macierzy hamiltonianu efektywnego (wymiar: 4) pozwoliła na otrzymanie energii dla czterech stanów, z których trzy zidentyfikowałam jako :trypletowy stan podstawowy (o symetrii  $^3\Sigma_g^-$ ) oraz dwa stany wzbudzone:  $^1\Delta_g$  i  $^1\Sigma_g^-$ .

Wartości energii wzbudzeń wertykalnych zostały przedstawione w Tabeli 3. Zastosowana baza jest skromna wobec czego nie możemy oczekiwać zbyt dobrej zgodności z doświadczeniem, nie mniej jednak jest ona zadowalająca. Fakt, że dla stanu  $^1\Delta_g$  poprawa jakości metody CC (od CCSD do CCSDT) powoduje pogorszenie zgodności z eksperymentem jest właśnie efektem małej bazy — zwiększenie rozmiaru bazy obniża wyniki CCSD i lepsza korelacja zbliżyłaby wartości teoretyczne do doświadczalnych. Dla stanu  $^1\Sigma_g^-$  mamy efekt odwrotny: przechodząc od CCSD do CCSDT wartość energii maleje, dając dla CCSDT odchylenie od wartości doświadczałnej rzędu 0.05 eV. Zauważmy, że uwzględnienie poprawki wymiarowo ekstensywnej podwyższa wartość energii przejścia od około 0.07 do 0.20 eV. Szczególnie wysoką poprawkę obserwujemy dla modelu CCSD.

Tabela 3: Energie wzbudzeń elektronowych dla cząsteczki  $O_2$  wg różnych modeli BW-MRCC. Wymiar przestrzeni modelowej: 4.  $R=1.20739 \text{ \AA}$ . Baza: cc-pVDZ

Metoda	$^3\Sigma_g^-$ [j.at.]	$^1\Delta_g$ [eV]		$^1\Sigma_g^-$ [eV]	
		bez SE <sup>a</sup>	z SE <sup>b</sup>	bez SE <sup>a</sup>	z SE <sup>b</sup>
<b>CCSD</b>	-149.98086	0.981	1.057	1.729	1.929
<b>CCSDT-1a</b>	-149.98561	1.013	1.080	1.702	1.854
<b>CCSDT-1b</b>	-149.98629	1.014	1.079	1.697	1.860
<b>CC3</b>	-149.98834	1.013	1.082	1.697	1.857
<b>CCSDT-3</b>	-149.98760	1.017	1.083	1.703	1.866
<b>CCSDT</b>	-149.98897	1.020	1.095	1.693	1.857
<b>Eksp.</b> <sup>c</sup>		0.982		1.636	

<sup>a</sup> bez poprawki wymiarowo ekstensywnej

<sup>b</sup> z uwzględnieniem poprawki wymiarowo ekstensywnej

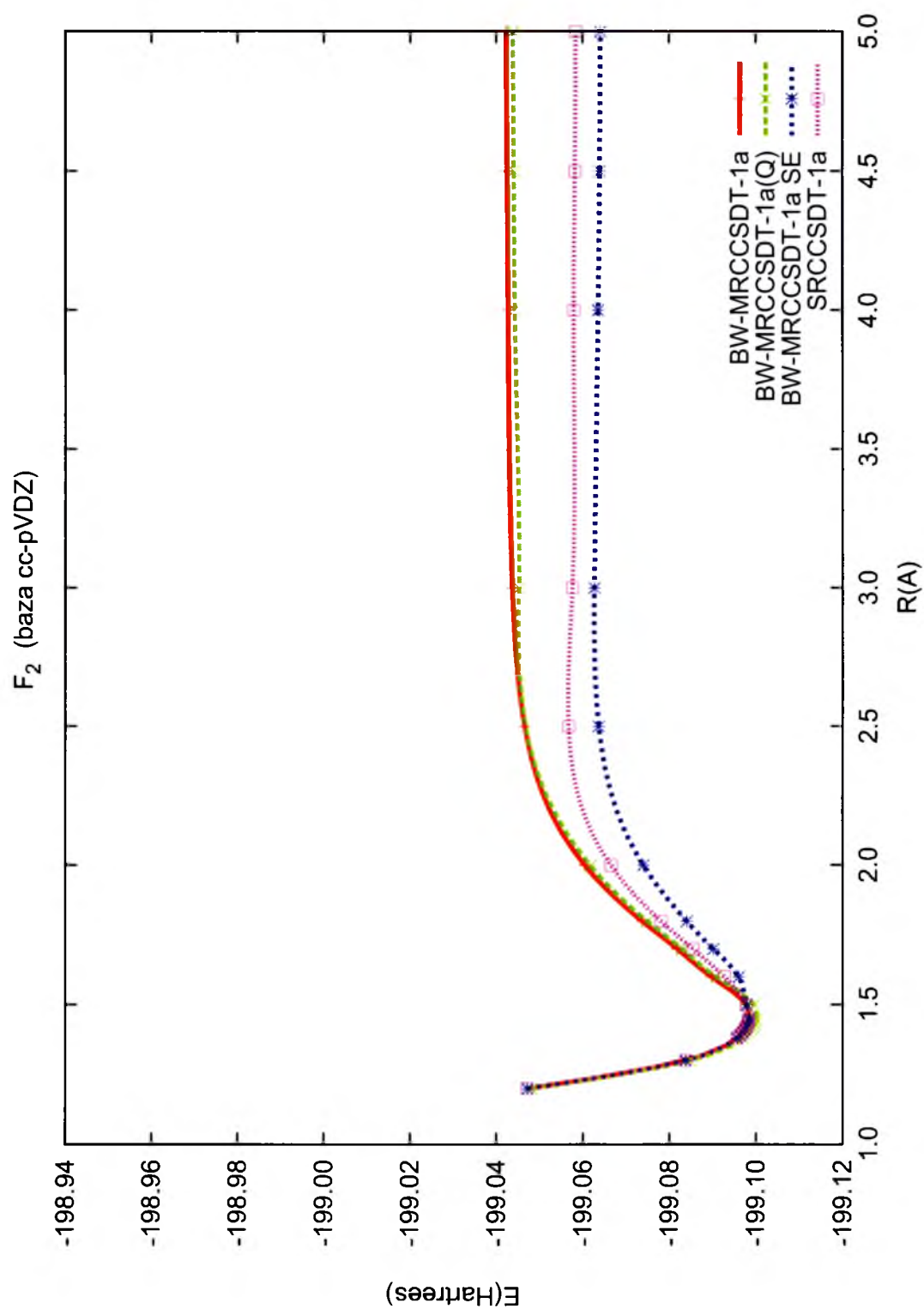
<sup>c</sup> [122]

### 14.1.3 Cząsteczka $F_2$

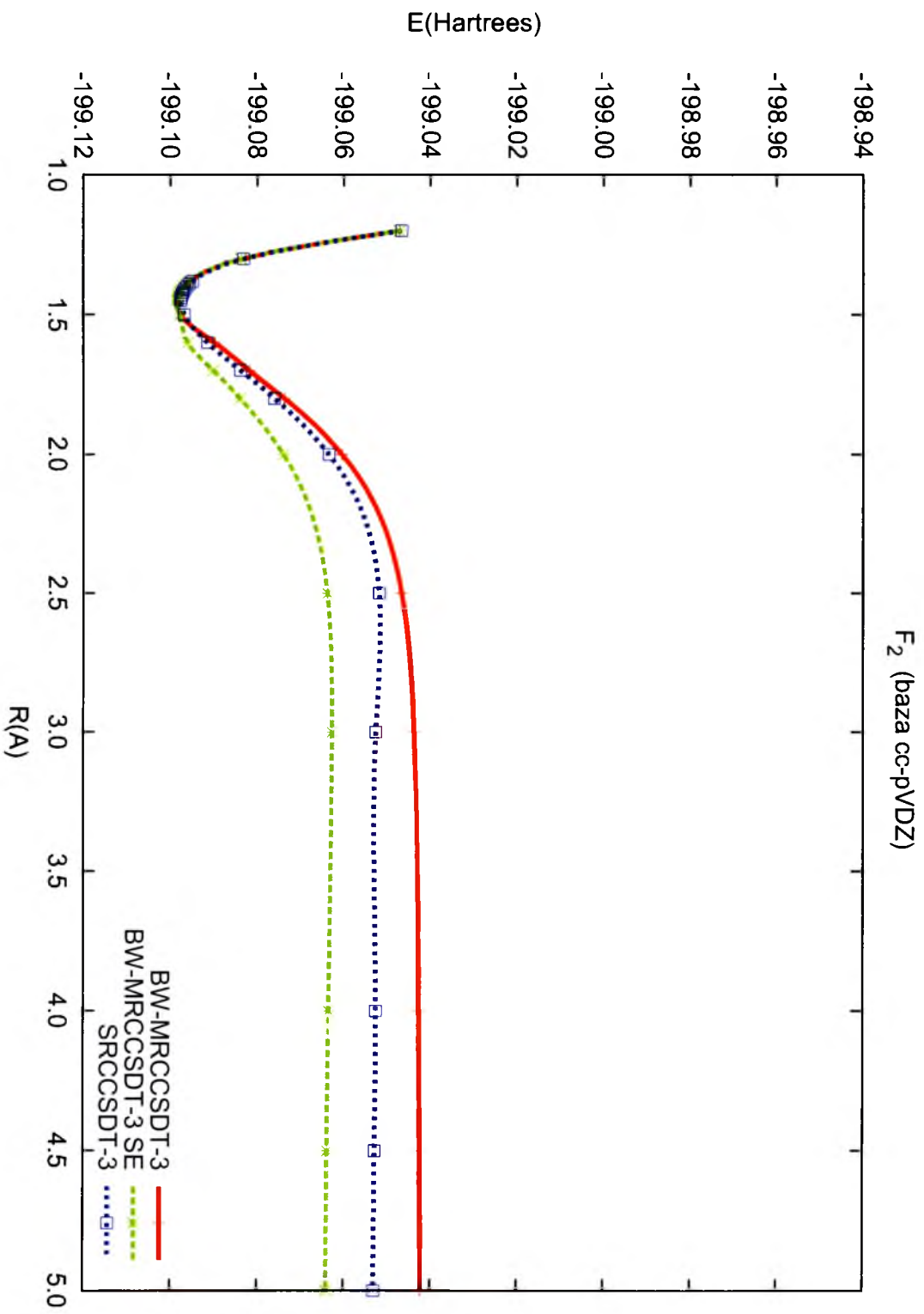
Dla cząsteczki  $F_2$  wyznaczono krzywe energii potencjalnej dla rozważanych wariantów metody BW-MRCC i porównano je z krzywymi dla wariantów jednoreferencyjnych. Na rysunkach, Rys.2-5, przedstawiono krzywe dla schematów CCSDT-1a, CC3, CCSDT-3 oraz dla pełnego CCSDT.

Na każdym rysunku poprowadzono trzy krzywe: dla metody jednoreferencyjnej, dla metody wieloreferencyjnej i trzecia dla metody wieloreferencyjnej z poprawką wymiarowo ekstensywną. Cechą charakterystyczną dla wszystkich wykresów jest obecność niewielkiego wybrzuszenia (garba) na krzywych odpowiadających metodom jednoreferencyjnym. Na każdym z rysunku najwyżej przebiega krzywa odnosząca się do metody wieloreferencyjnej bez poprawki wymiarowo ekstensywnej, poniżej jest krzywa SR, a krzywą dolną otrzymaliśmy dodając poprawkę SE. Nie jestem w stanie określić, która z zaprezentowanych jest najbliższa krzywej rzeczywistej, natomiast mogę stwierdzić, że krzywe wieloreferencyjne mają znacznie bardziej poprawny kształt, jako że energia rośnie monotonicznie z długością wiązania.

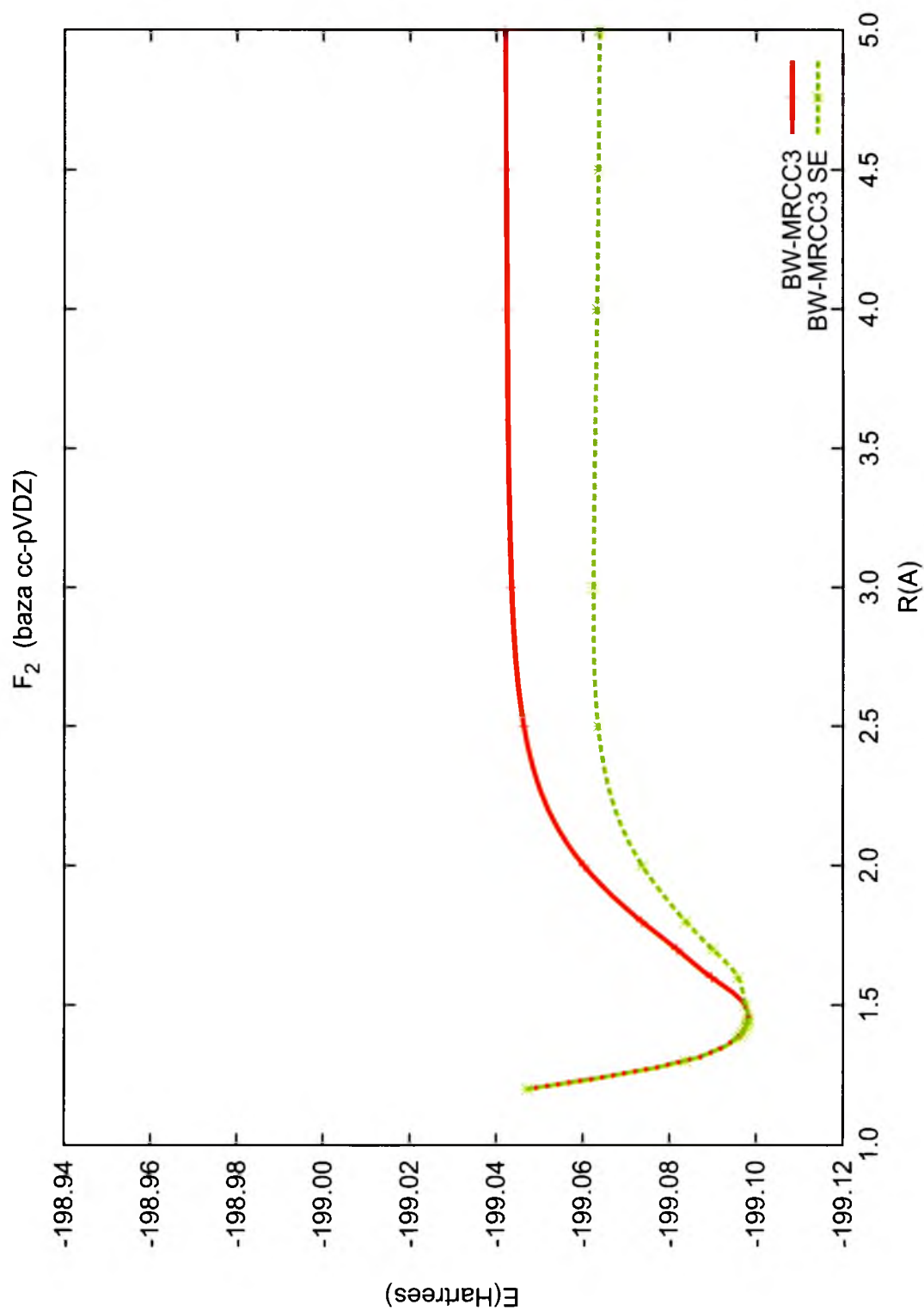
Aby wyeliminować możliwość przeoczenia garba w przypadku krzywych wieloreferencyjnych w Tabeli 4 zamieściłam wartości energii dla cząsteczki  $F_2$  w oparciu, o które narysowałam krzywe na Rys.2, tzn. dla wariantu CCSDT-1a. Jak widać z tabeli wszystkie wartości energii począwszy od  $R=1.45 \text{ \AA}$  rosną z długością wiązania dla obu metod wieloreferencyjnych. W przypadku jedno-



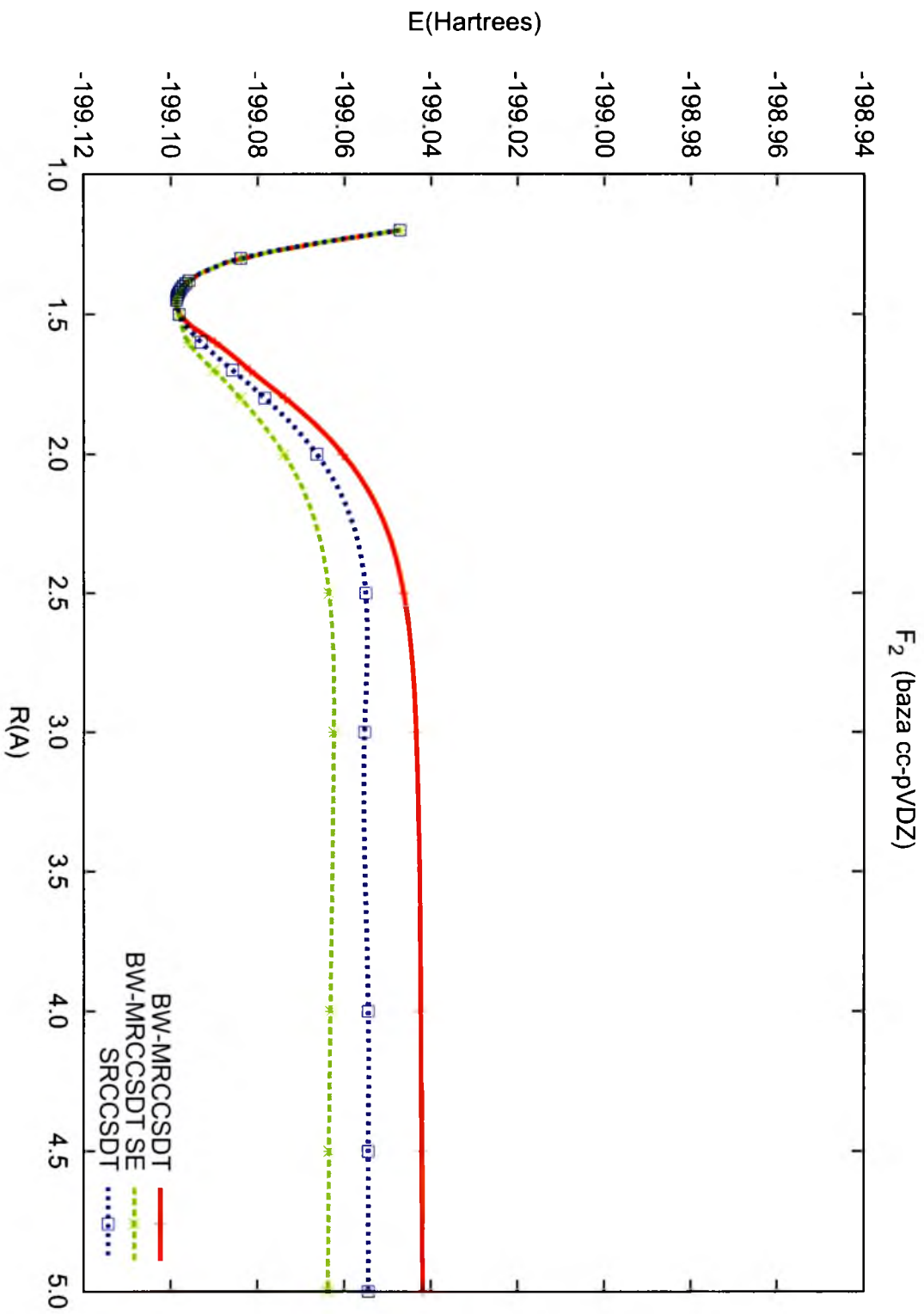
Rysunek 2: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki  $F_2$  wg jednoreferencyjnej i wieloreferencyjnej metody CCSDT-1a



Rysunek 3: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki  $F_2$  wg jednoreferencyjnej i wieloreferencyjnej metody CCSDT-3



Rysunek 4: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki  $F_2$  wg wieloreferencyjnej metody CC3



Rysunek 5: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki  $F_2$  wg jednoreferencyjnej i wieloreferencyjnej metody CCSDT

Tabela 4: Wartości energii potencjalnej dla cząsteczki  $F_2$  uzyskane jednoreferencyjną i wieloreferencyjną metodą CCSDT-1a

R [Å]	Energia [j.at.]		
	MRCCSDT-1a	MRCCSDT-1a SE <sup>a</sup>	SRCCSDT-1a
1.30	-199.08380	-199.08381	-199.08381
1.40	-199.09700	-199.09701	-199.09699
1.45	-199.09848	-199.09850	-199.09847
1.50	-199.09785	-199.09786	-199.09783
2.00	-199.06047	-199.07400	-199.06650
2.25	-199.05078	-199.06698	-199.05908
2.50	-199.04653	-199.06370	-199.05673
2.75	-199.04462	-199.06282	-199.05634
3.00	-199.04369	-199.06265	-199.05758
4.00	-199.04264	-199.06347	-199.05780
4.50	-199.04243	-199.06384	-199.05814
5.00	-199.04225	-199.06412	-199.05842

<sup>a</sup>z uwzględnieniem poprawki wymiarowo ekstensywnej

referencyjnym wartość energii dla  $R=3.0$  Å jest niższa niż dla  $R=2.75$  Å—mamy więc do czynienia z niefizycznym zachowaniem się metody.

#### 14.1.4 Włączenie operatora $T_4$

Dla metod jednoreferencyjnych w dokładnych obliczeniach można uwzględnić operator odpowiedzialny za wzbudzenia poczwórne. Czyni się to zwykle w sposób nieiteracyjny, tzn. po rozwiązaniu równań CC, w których zazwyczaj iteruje się także równanie na amplitudy wzbudzeń trzykrotnych. Jak opisano w części teoretycznej, Rozdz.6, operator  $T_4$  występuje w najniższym rzędzie i wyznacza się go na podstawie amplitud  $T_2$  oraz  $T_3$ . Można także, o czym również wspomniano w Rozdziale 6 wyznaczyć wkład od operatora  $T_4$  w oparciu o uzbieżnione amplitudy  $T_2$  i nieiteracyjnie wyznaczony operator  $\hat{T}_3$ . W przypadku, który omawiam, wkład do energii pochodzący od operatora  $\hat{T}_4$  został obliczony w metodzie CCSDT-1a, a więc na podstawie iteracyjnie wyznaczonych amplitud  $T_3$  i  $T_2$ . Podobnie jak i w przypadku wieloreferencyjnej metody BW-MRCCSD(T) poprawki do energii pochodzące od operatora  $\hat{T}_4$  zostały dodane do wartości diagonalnych hamiltonianu efektywnego. W Tabeli 5 zamieszczono poprawki pochodzące od operatora  $\hat{T}_4$  do elementów diagonalnych hamiltonianu efektywnego oraz całkowitą poprawkę  $\Delta T_4$  obliczoną jako różnica pomie-

dzy wartością własną otrzymaną po diagonalizacji hamiltonianu efektywnego z poprawkami i bez poprawek pochodzących od operatora  $T_4$ . Jak widać efekt operatora  $T_4$  jest rzędu 1 milihartree a więc raczej niewielki. Jego znaczenie może wzrosnąć dla molekuł z wiązaniami wielokrotnymi.

Tabela 5: Wkład operatora  $\hat{T}_4$  do krzywej energii potencjalnej na przykładzie metody BW-MRCCSDT-1a [j.at.]. Cząsteczka  $F_2$ , przestrzeń aktywna (1,1), baza cc-pVDZ.

R [Å]	CCSDT-1a	Ref.1. <sup>a</sup>	BW-MR		CCSDT-1a(Q)
			Ref.2. <sup>b</sup>	$\Delta T_4$ <sup>c</sup>	
1.30	-199.08380	-0.00117	-0.00161	-0.00118	-199.08498
1.40	-199.09700	-0.00148	-0.00222	-0.00148	-199.09848
1.45	-199.09848	-0.00164	-0.00244	-0.00164	-199.10012
1.50	-199.09785	-0.00180	-0.00291	-0.00180	-199.09965
1.60	-199.08981	-0.00095	-0.00193	-0.00103	-199.09084
1.70	-199.08189	-0.00098	-0.00196	-0.00110	-199.08299
1.80	-199.07378	-0.00100	-0.00198	-0.00116	-199.07494
2.00	-199.06047	-0.00106	-0.00197	-0.00128	-199.06175
3.00	-199.04369	-0.00166	-0.00142	-0.00153	-199.04522
4.00	-199.04265	-0.00156	-0.00155	-0.00155	-199.04420
4.50	-199.04243	-0.00156	-0.00156	-0.00156	-199.04399
5.00	-199.04225	-0.00156	-0.00157	-0.00157	-199.04382

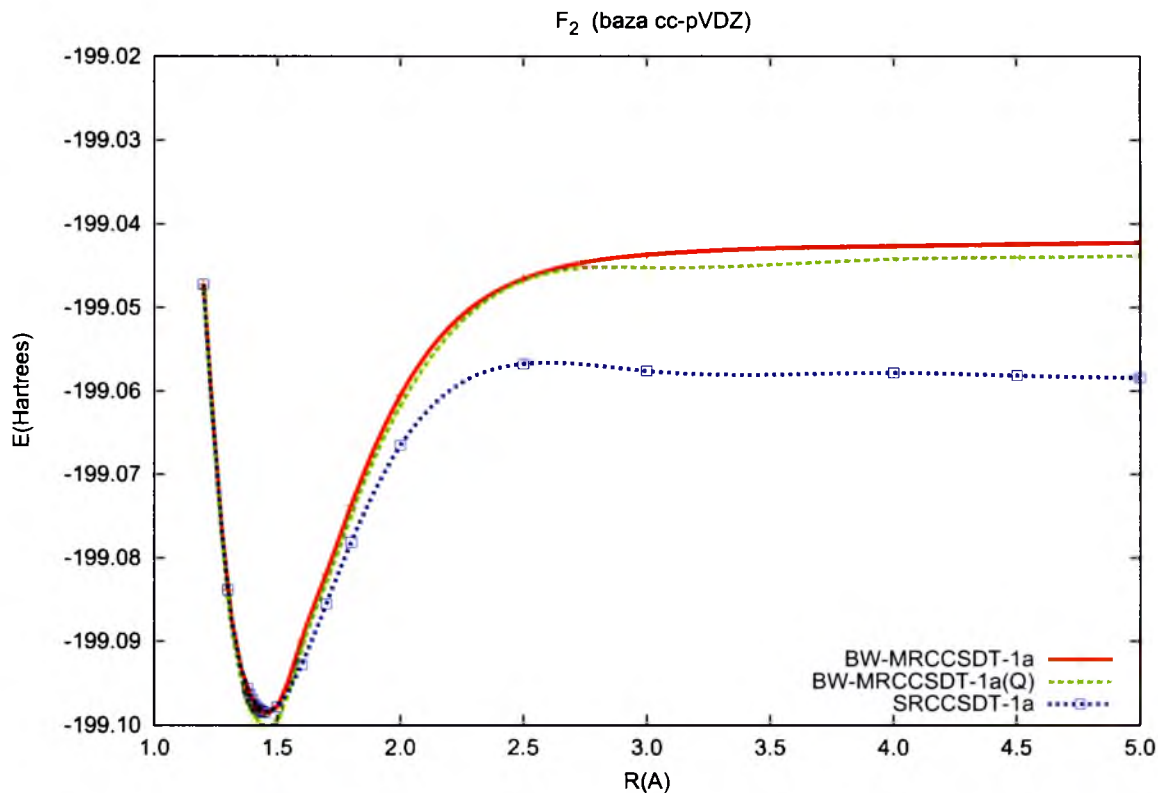
<sup>a</sup> poprawka  $\Delta T_4$  do diagonalnego elementu hamiltonianu efektywnego odpowiadającemu 1. wyznacznikowi referencyjnemu

<sup>b</sup> j.w. dla 2. wyznacznika referencyjnego

<sup>c</sup> finalna poprawka  $\Delta T_4$  do energii badanego stanu



Na Rys.6 przedstawiono wpływ poprawki pochodzącej od operatora  $T_4$  na krzywą energii potencjalnej dla cząsteczki  $F_2$ . Obok krzywej wyznaczonej metodą BW-MRCCSDT-1a zamieszczono także krzywą SR. Jak można zauważyć krzywa BW-MRCCSDT-1a(Q) praktycznie jest równoległą do krzywej odpowiadającej metodzie iteracyjnej. Poprawka  $T_4$  jedynie nieznacznie ją obniża.



Rysunek 6: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki  $F_2$  wg metod BW-MRCCSDT-1a, BW-MRCCSDT-1a(Q) oraz SRCCSDT-1a.

## 14.2 Metoda JM-MRCC

Metodę JM-MRCC zaprogramowano w dwóch wariantach: w wariancie CCSD oraz w wariancie CCSDT-1a. Ograniczenie stosowalności tej metody w wersji zaimplementowanej w ramach niniejszej pracy doktorskiej wynika z trudności w uzyskaniu dobrej zbieżności rozwiązań. Metody wieloreferencyjne generalnie są trudniej zbieżne niż metody jednoreferencyjne. Aktualna wersja programu nie jest jeszcze wyposażona w procedury przyspieszające czy wręcz umożliwiające uzyskanie rozwiązań, w związku z czym zakres możliwych zastosowań nowo opracowanej metody jest dość ograniczony.

Jako przykład wstępnych aplikacji metody JM-MRCC wybrałam dwie cząsteczki:  $\text{CH}_2$  oraz  $\text{SiH}_2$ , dla których znane są wartości pełnego mieszania konfiguracji.

Tabela 6: Poprawki korelacyjne do energii stanu podstawowego cząsteczki  $\text{CH}_2$  [j.at.]. Model MRCCSD. Przestrzeń aktywna HOMO-LUMO

Metoda	Baza	
	6-31G $r = 1.130\text{\AA}, \alpha = 103.6^\circ$	6-31G* $r = 1.118\text{\AA}, \alpha = 101.8^\circ$
<b>SRCCSD</b>	-0.089695	-0.122574
<b>BW-MRCCSD</b>	-0.090236	-0.123585
<b>BW-MRCCSD +SE<sup>a</sup></b>	-0.090597	-0.124182
<b>JM-MRCCSD</b>		
uwzględnione		
wyrazy renormalizacyjne:		
– żaden	-0.090611	-0.124265
– liniowe	-0.090572	-0.124064
– kwadratowe	-0.090590	-0.124074
– kubiczne	-0.090590	-0.124075
– wszystkie	-0.090590	-0.124075
<b>FCI</b>	-0.091808	-0.127492

<sup>a</sup> z uwzględnieniem poprawki wymiarowo ekstensywnej

W Tabeli 6 przedstawiono wartości poprawek korelacyjnych dla cząsteczki  $\text{CH}_2$  w dwóch bazach Pople’a 6-31G oraz 6-31G\* [123] wyznaczone na podstawie modelu CCSD. Ponieważ w literaturze funkcjonują warianty z niekompletnym uwzględnieniem wyrazów renormalizacyjnych przetestowałam sytuacje z pełnym i niepełnym włączeniem tych wyrazów do równań CC, patrz

Tabela 6. Jak wiadomo w pełnym modelu wyraz renormalizacyjny dla przestrzeni aktywnej HOMO-LUMO zawiera diagramy, w których amplitudy klassterowe mogą wystąpić maksymalnie w czwartej potęgze i definiuje to pełny model JM-MRCCSD. Pełna energia korelacji jest wyznaczona metodą FCI, patrz ostatni wiersz tabeli. Błąd pełnego modelu JM-MRCCSD wynosi około 1.3 mhartree dla bazy 6-31G i około 3.5 mhartree dla bazy 6-31G\*. Zaniebdanie wyrazów w czwartej potęgze nie ma żadnego znaczenia, energia do szóstego miejsca po przecinku pozostaje niezmienna. Ograniczenie się tylko do wyrazów kwadratowych ma zauważalny, ale minimalny efekt tylko dla bazy 6-31G\*. Natomiast odrzucenie również wyrazów kwadratowych ma już większy wpływ na wartość energii, obniżając jej wartość o 10-20 milihartree. Całkowite zaniebdanie wyrazów renormalizacyjnych skutkuje różnicą w energii rzędu 30 lub 200 mikrohartree w zależności od bazy. W tabeli podałam także wartości poprawek korelacyjnych dla wariantu jednoreferencyjnego, błąd zwiększa się o około 1 lub 2 mikrohartree w stosunku do pełnej metody JM-MRCCSD, odpowiednio dla bazy 6-31G oraz 6-31G\* .

Zamieściłam również wartości poprawek korelacyjnych dla metody BW-MRCCSD oraz BW-MRCCSD z poprawką wymiarowo ekstensywną. Pierwsza z nich daje wartość pośrednią między ujęciem jednoreferencyjnym a metodą JM-MRCCSD. Dołączenie poprawki SE pozwala znacznie zbliżyć się do wartości FCI. De facto jest to najbliższa wartość energii FCI.

Tabela 7: Poprawki korelacyjne do energii stanu podstawowego cząsteczki  $CH_2$  [j.at.]. Warianty z uwzględnieniem operatora  $\hat{T}_3$ . Przestrzeń aktywna HOMO-LUMO.

Metoda	Baza	
	6-31G $r = 1.130\text{\AA}, \alpha = 103.6^\circ$	6-31G* $r = 1.118\text{\AA}, \alpha = 101.8^\circ$
SRCCSDT-1a	-0.091247	-0.125300
BW-MRCCSDT-1a	-0.091304	-0.125432
BW-MRCCSDT-1a +SE <sup>a</sup>	-0.091670	-0.126011
wariant A <sup>b</sup>	-0.091676	-0.125893
wariant B <sup>c</sup>	-0.091675	-0.125878
JM-MRCCSDT-1a	-0.091578	-0.125741
FCI	-0.091808	-0.127492

<sup>a</sup> z uwzględnieniem poprawki wymiarowo ekstensywnej

<sup>b</sup> wariant A: pominięto wszystkie wkłady renormalizacyjne związane z operatorem  $\hat{T}_3$

<sup>c</sup> wariant B: pominięto renormalizacyjny wkład do operatora  $\hat{T}_3$

W kolejnej tabeli, Tabela 7, zamieściłam podobny zestaw poprawek korelacyjnych jak powyżej jednakże uzyskany dla modelu CCSDT-1a. Zauważamy przede wszystkim wzrost (co do wartości bezwzględnej) poprawki korelacyjnej prawie o 1 lub 2 mhartree w zależności od bazy funkcyjnej w stosunku do modelu CCSD. Tym samym o tyle maleje błąd metody. Dla modelu uwzględniającego wzbudzenia potrójne (choćby w najprostszej wersji) znaczenie podejścia wieloreferencyjnego jest nieco mniejsze. Zmiana wartości poprawki związana z przejściem od modelu SR do pełnego modelu JM-MRCCSDT-1a wynosi tylko 0.44 mhartree dla bazy 6-31G\* i 0.33 mhartree dla 6-31G. Rozważane warianty A i B są związane z całkowitym zaniedbaniem wyrazów renormalizacyjnych pochodzących od operatora  $T_3$  (wariant A) lub pozostawieniem wkładów od  $T_3$  do równań na amplitudy  $T_1$  i  $T_2$ . Różnica między wariantami A i B jest znikoma, natomiast całkowite pominięcie wkładów od operatora  $T_3$  skutkuje zmianą wartości poprawki korelacyjnej 0.1 lub 0.15 mhartree. Metoda BW-MRCCSDT-1a daje minimalnie lepsze wartości niż metoda jednoreferencyjna. Natomiast poprawka SE daje widoczną zmianę, rzędu 0.6 mhartree, oczywiście, poprawiając wartość energii korelacji.

W tabelach 8 i 9 zamieszczono podobne wyniki jak powyżej, ale uzyskane dla cząsteczki  $SiH_2$ .

Tabela 8 przedstawia wartości uzyskane dla modelu CCSD. Obliczenia wykonano dla zamrożonych 10 elektronów stąd małe wartości poprawek korela-

Tabela 8: Poprawki korelacyjne do energii stanu podstawowego cząsteczki  $SiH_2$ [j.at.]. Model MRCCSD. Przestrzeń aktywna HOMO-LUMO.

Metoda	Baza	
	6-31G $r = 1.576\text{\AA}, \alpha = 92.7^\circ$	6-31G* $r = 1.532\text{\AA}, \alpha = 92.3^\circ$
<b>SRCCSD</b>	-0.065254	-0.091977
<b>BW-MRCCSD</b>	-0.065299	-0.092118
<b>BW-MRCCSD +SE<sup>a</sup></b>	-0.065431	-0.092553
<b>JM-MRCCSD</b>		
uwzględnione		
wyrazy renormalizacyjne:		
– żaden	-0.065395	-0.092636
– liniowe	-0.065484	-0.092491
– kwadratowe	-0.065499	-0.092500
– kubiczne	-0.065500	-0.092502
– wszystkie	-0.065500	-0.092502
<b>FCI</b>	-0.066133	-0.095759

<sup>a</sup> z uwzględnieniem poprawki wymiarowo ekstensywnej

cyjnych. Obserwowane efekty są podobne jak w przypadku cząsteczki  $CH_2$ . Zaniedbanie wyrazów renormalizacyjnych o wysokich potęgach T daje minimalne albo żadne zmiany. Istotniejsza różnica pojawia się dopiero przy wyeliminowaniu wszystkich wyrazów lub z pozostawieniem liniowych. Błąd metody jednoreferencyjne wynosi około 1 mhartree dla bazy mniejszej i blisko 4 mhartree dla bazy większej. Wariant BW-MRCCSD poprawia metodę SR o nieco ponad 0.1 mhartree, natomiast uwzględnienie poprawki wymiarowo ekstensywnej poprawia wartość energii o około 0.4 mhartree.

Podobne obserwacje można poczynić w odniesieniu do metody włączającej wzbudzenia potrójne. Błąd metody wieloreferencyjnej (JM) zmniejsza się o 1.5 mhartree (6-31G\*), natomiast błąd metody SR o 1.7 mhartree. Zatem podobnie jak poprzednio, poprawa wyników związana z przejściem od SR do MR jest skromniejsza. Jest to szczególnie widocznie dla schematu BW bez poprawki korelacyjnej gdzie metoda MR minimalnie zmienia wartość poprawki korelacyjnej. Podobnie jak poprzednio znacznie większy efekt jest obserwowany po włączeniu poprawki wymiarowo ekstensywnej.

Na tym wyczerpałam listę przykładów, dla których zamierzałam wykonać obliczenia nowoopracowanym programem. Nie udało mi się wykonać obliczeń

Tabela 9: Poprawki korelacyjne do energii stanu podstawowego cząsteczki  $SiH_2$  [j.at.]. Warianty z uwzględnieniem operatora  $\hat{T}_3$ . Przestrzeń aktywna HOMO-LUMO

Metoda	Baza	
	6-31G	6-31G*
	$r = 1.576\text{\AA}, \alpha = 92.7^\circ$	$r = 1.532\text{\AA}, \alpha = 92.3^\circ$
<b>SRCCSDT-1a</b>	-0.065827	-0.093741
<b>BW-MRCCSDT-1a</b>	-0.065797	-0.093740
<b>BW-MRCCSDT-1a +SE<sup>a</sup></b>	-0.065926	-0.094087
<b>wariant A<sup>b</sup></b>	-0.065945	-0.093925
<b>wariant B<sup>c</sup></b>	-0.065993	-0.094015
<b>JM-MRCCSDT-1a</b>	-0.065987	-0.093996
<b>FCI</b>	-0.066133	-0.095759

<sup>a</sup> z uwzględnieniem poprawki wymiarowo ekstensywnej

<sup>b</sup> wariant A: pominięto wszystkie wkłady renormalizacyjne związane z operatorem  $\hat{T}_3$

<sup>c</sup> wariant B: pominięto renormalizacyjny wkład do operatora  $\hat{T}_3$

dla innych interesujących przykładów głównie z powodu problemów ze zbieżnością rozwiązań w metodzie JM-MRCC. Opracowany przeze mnie program nie jest jeszcze wyposażony w narzędzia pozwalające poprawić zbieżność cyklu iteracyjnego. Opracowanie takich procedur jest dla mnie sprawą priorytetową, gdyż umożliwi to wykonanie znacznie szerszych zastosowań nowo opracowanych metod.

## 15 Podsumowanie

Przedmiotem badań wchodzących w zakres przygotowanej pracy doktorskiej jest wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów sformułowana w przestrzeni Hilberta. Celem moich studiów była implementacja dwóch ważnych realizacji metody MRCC mianowicie ujęcia znanego jako metoda MRCC Brillouina-Wignera oraz wariantu opartego na rozwinięciu Jeziorskiego-Monkhorsta w kontekście równania Blocha. Zadanie autorki niniejszej rozprawy sprowadzało się do wyprowadzenia stosownych równań, ich zaprogramowanie oraz wykonanie wstępnych obliczeń. Moja uwagą była zwrócona przede wszystkim na implementację modułów odnoszących się do części korelacyjnej i od początku moich badań byłam przygotowana na konieczność opracowania programu na standardową (jednoreferencyjną) metodę sprzężonych klasterów z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych, podwójnych i potrójnych. Zadanie to stanowiło cel sam w sobie, gdyż taki program znajdzie zastosowanie w obliczeniach jednoreferencyjnych, ale równocześnie było ważnym elementem moich badań, jako że ujęcie wieloreferencyjne w wersji HS dla każdego wyznacznika referencyjnego odwołuje się do modułów jednoreferencyjnych. W trakcie realizacji tematu poszerzyłam zakres opracowanych programów dodatkowo o moduły odnoszące się do obliczeń SCFu.

W rezultacie w ramach wykonanych badań opracowałam następujące podprogramy stanowiące elementy głównego projektu realizowanego w ramach pracy doktorskiej:

- program SCF w wersji UHF
- program na transformację całek do bazy orbitali molekularnych
- program sortujący całki molekularne
- program CCSDT dla funkcji referencyjnej typu UHF
- program BW-MRCCSD
- program BW-MRCCSDT
- program BW-MRCCSDT z włączeniem do diagonalnych elementów macierzy hamiltonianu efektywnego poprawek pochodzących od operatora  $T_4$
- program JM-MRCCSD

- program JM-MRCCSDT-1a

Niektóre z opracowanych przeze mnie modułów (np. pierwsze trzy pozycje) są elementami wszystkich programów, jakie są dostępne w literaturze i ich zaprogramowanie nie stanowi szczególnego wyzwania dla programisty. Zdecydowałam się na stworzenie własnej wersji tych modułów, przede wszystkim dla łatwiejszego odwoływania się do nich przy realizacji części wieloreferencyjnej. Nie wszystkie opracowane programy zostały maksymalnie zoptymalizowane. Wszystkie są zwektoryzowane, tzn. sprowadzone do mnożenia odpowiednio zapisanych macierzy, co pozwala uzyskać relatywnie dobrą wydajność jeżeli chodzi o czas obliczeń, natomiast nie są zoptymalizowane pod kątem oszczędności pamięci operacyjnej i w niektórych procedurach są zdefiniowane dość obszerne tablice (np.  $n_o^3 n_v^3$ , gdzie  $n_o$  i  $n_v$  oznacza liczbę orbitali zajętych i wirtualnych, odpowiednio), co w stosunku do wielkości pamięci operacyjnych we współczesnych komputerach nie stanowi wielkiej bariery, niemniej jednak w dalszych pracach nad programem należałoby dokonać optymalizacji także pod tym względem.

Zasadnicze programy, które stanowią jądro moich badań to program na metodę sprzężonych klasterów z uwzględnieniem spójnych wzbudzeń pojedynczych, podwójnych i potrójnych w ujęciu otwartopowłokowym, tzn. bazujący na metodzie UHF. Opracowane przeze mnie dwa warianty metody wieloreferencyjnej: BW-MRCC oraz JM-MRCC mają tę cechę charakterystyczną, że dla każdego wyznacznika referencyjnego równanie na amplitudy przypomina także dla przypadku jednoreferencyjnego. To nie oznacza, oczywiście, że program SRCCSDT (UHF) można natychmiast wykorzystać dla celów wieloreferencyjnych. Wymaga to poważnej reorganizacji równań, a w przypadku metody BW, opracowanie procedury konstruowania mianowników oraz włączenie diagramów niezwiązanych i niespójnych. W przypadku metody JM największe wyzwanie stanowiła implementacja członu renormalizacyjnego.

Uważam, że moim najważniejszym osiągnięciem jakie mogę wskazać jest stworzenie zaawansowanego programu komputerowego na nowoczesną metodę obliczeniową funkcjonującą w ramach teorii sprzężonych klasterów. Jak wspomniałam przy kilku okazjach nie jest to w chwili obecnej jedyny program działający w świecie. Natomiast spośród unikatowych wyników chciałabym wskazać następujące elementy:

- w ramach metody BW-MRCCSDT-1a włączenie do diagonalnych elementów hamiltonianu efektywnego poprawki pochodzącej od operatora  $T_4$



- w ramach metody BW-MRCC zaprogramowanie wariantów metody CCSDT, nieobecnych w literaturze, takich jak CC3, CCSDT-1b, CCSDT-3
- wyznaczenie krzywych energii potencjalnej dla cząsteczki  $F_2$  i zaobserwowanie, że krzywe dla metod wieloreferencyjnych mają poprawniejszy kształt, niż odpowiadające im krzywe jednoreferencyjne (brak "garbu")
- wyprowadzenie kompletu wkładów diagramatycznych dla członów renormalizacyjnego dla modelu CCSDT przy założeniu, że w przestrzeni modelowej mamy wyznaczniki różniące się co najwyżej wzbudzeniem trzykrotnym
- przeanalizowanie skutków wprowadzenia przybliżeń do wyrazu renormalizacyjnego w metodzie JM-MRCC (ograniczenie się do wyrazów liniowych, kwadratowych etc.)

Zdaję sobie również sprawę, że ograniczona liczba zastosowań nowooprogramowanego programu, jakie zrealizowałam w ramach pracy doktorskiej, ma swoje źródło w niedoskonałościach nowej implementacji, głównie w aspekcie zbieżności rozwiązań. Mam nadzieję, że po dalszym udoskonaleniach nowego programu będzie można zdyskontować włożony weń wysiłek w postaci szeregu ciekawych aplikacji.

## 16 Literatura cytowana

### Literatura

- [1] J. Čížek, J. Chem. Phys., **45**, 4256 (1966).
- [2] J. Paldus, J. Čížek and I. Shavitt, Phys. Rev., **A5**, 50 (1972).
- [3] R. J. Bartlett, M. Musiał, Rev. Mod. Phys., **79**, 291 (2007) and references therein.
- [4] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **98**, 7029 (1993).
- [5] S. A. Kucharski, M. Włoch, M. Musiał, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **115**, 8263 (2001).
- [6] I. Lindgren, Int. J. Quantum Chem. **S12**, 33 (1978).
- [7] D. Mukherjee, S. Pal, Adv. Quantum Chem. **20**, 292 (1989) and references therein.
- [8] B. Jeziorski and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. A **24**, 1668 (1981).
- [9] S. A. Kucharski i R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **95**, 9271 (1991).
- [10] ACES II Quantum Theory Project, University of Florida. Authors: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. J. Lauderdale, S. A. Kucharski, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balková, D. E. Bernholdt, K. K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Hober, and R. J. Bartlett. Integral packages included are VMOL (J. Almlöf and P. R. Taylor); VPROPS (P. Taylor) ABACUS; (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, and P. R. Taylor).
- [11] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **97**, 4282 (1992).
- [12] J. C. Slater, Int. J. Quantum Chem. Symp. 9, **7** (1975).
- [13] D. R. Hartree, Repts. Progr. Phys. 11, **113** (1948).
- [14] C. C. J. Roothaan, Revs. Modern Phys. 23, **69** (1951).
- [15] L. Piela, Idee chemii kwantowej, PWN, Warszawa (2005).

- [16] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd. (2007).
- [17] R. J. Bartlett, G. D. Purvis III, Int. J. Quantum Chem. Symp., **14** 561 (1978); Phys. Scr., **21** 255 (1980).
- [18] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp., **14**, 545 (1978).
- [19] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **76**, 1910 (1982).
- [20] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, Chem. Phys. Lett., **243**, 409 (1995).
- [21] J. Noga R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **86**, 7041 (1987); *ibid.* **89**, 3401 (1988).
- [22] G. Scuseria, H. F. Schaefer III, Chem. Phys. Lett., **152**, 382 (1988).
- [23] J. D. Watts, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **93**, 6104 (1989).
- [24] O. Christiansen. H. Koch, P. Jørgensen, L. Olsen, Chem. Phys. Lett., **244**, 75 (1995).
- [25] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, J. Chem. Phys., **103**, 7429 (1995).
- [26] O. Hino, T. Kinoshita, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **121**, 1206 (2004).
- [27] Y. S. Lee, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **80**, 4371 (1984).
- [28] Y. S. Lee, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **82**, 5761 (1985).
- [29] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **83**, 4041 (1985).
- [30] J. Noga, R. J. Bartlett, M. Urban, Chem. Phys. Lett., **134**, 126 (1987).
- [31] K. Raghavavhari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett., **157**, 479 (1989).
- [32] Y. S. Lee, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **81**, 5906 (1984).
- [33] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **108**, 9221 (1998).
- [34] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **158**, 550 (1989).

- [35] S. A. Kucharski, J. D. Watts, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **302**, 295 (1999).
- [36] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **116**, 4382 (2002).
- [37] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, L. Olsen, Chem. Phys. Lett., **256**, 185 (1996).
- [38] J.W. Krogh, L. Olsen, Chem. Phys. Lett., **344**, 578 (2001).
- [39] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **108**, **5243** (1998)
- [40] Musiał, M., S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **116**, **4382** (2002)
- [41] K. Szopa, M. Musiał, S. A. Kucharski, Int. J. Quantum Chem., **108**, 2108 (2008).
- [42] M. Musiał, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **134**, 114108 (2011).
- [43] S. Hirata, I. Grabowski, M. Tobita, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. **345**, **475** (2001)
- [44] S. Hirata, R. Podeszwa, M. Tobita, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **120**, **2581** (2004)
- [45] Y. He, Z. He, D. Cremer, Theor. Chem. Acc., **105**, 182 (2001).
- [46] G. E. Scuseria, T. J. Lee, J. Chem. Phys., **93**, 5851 (1990).
- [47] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **83**, 4041 (1986).
- [48] M. Musiał, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **119**, 1901 (2003).
- [49] I. Lindgren, D. Mukherjee, Phys. Rep. **151**, 93 (1987).
- [50] D. Mukherjee, R. K. Moitra, A. Mukhopadhyay, Mol. Phys. **30**, 161 (1975).
- [51] S. Pal, M. Rittby, R. J. Bartlett, D. Sinha, D. Mukherjee, J. Chem. Phys. **88**, 4357 (1988).
- [52] B. Jeziorski, J. Paldus, J. Chem. Phys., **90**, 2714 (1989).

- [53] M. Rittby, R. J. Bartlett, *Theor. Chim. Acta*, **80**, 649 (1991).
- [54] K. Jankowski, J. Paldus, I. Grabowski, K. Kowalski, *J. Chem. Phys.*, **97**, 7600 (1992), erratum: **101**, 1759 (1994).
- [55] P. Piecuch, N. Oliphant, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.*, **99**, 1875 (1993).
- [56] K. Kowalski, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.*, **115**, 643 (2001).
- [57] K. Kowalski, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.*, **120**, 1715 (2004).
- [58] N. Oliphant, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.*, **95**, 6645 (1991).
- [59] L. Meissner, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **102**, 7490 (1995).
- [60] L. Meissner, *J. Chem. Phys.* **108**, 9227 (1998).
- [61] U. Kaldor, *Phys. Rev. A*, **38**, 6013 (1988).
- [62] D. K. Hess, U. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **112**, 1809 (2000).
- [63] K. Jankowski, J. Paldus, I. Grabowski, K. Kowalski, *J. Chem. Phys.*, **97**, 7600 (1992).
- [64] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **121**, 1670 (2004);
- [65] M. Musiał, L. Meissner, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **122**, 224110-1 (2005).
- [66] M. Musiał, L. Meissner, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **70**, 811(2005).
- [67] M. Musiał, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **457**, 267 (2008).
- [68] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **129**, 044101-1 (2008).
- [69] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **129**, 134105-1 (2008).
- [70] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **129**, 244111-1(2008).
- [71] M. Musiał, *Chem. Phys. Lett.*, **470**, 358 (2009)
- [72] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **95**, 8227 (1991).
- [73] A. Balkova, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 511 (1991).
- [74] X. Li, J. Paldus, *Chem. Phys. Lett.*, **431**, 179 (2006).

- [75] X. Li, J. Paldus, J. Chem. Phys., **119**, 5320 (2003).
- [76] X. Li, J. Paldus, J. Chem. Phys., **119**, 5346 (2003).
- [77] X. Li, J. Paldus, J. Chem. Phys., **120**, 5890 (2004).
- [78] L. Meissner, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **91**, 6187 (1989).
- [79] L. Meissner, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **92**, 561 (1990).
- [80] J. Pittner, X. Li, J. Paldus, Mol.Phys., **103**, 2239 (2005).
- [81] I. Hubač, J. Pittner, P. Čársky, J. Chem. Phys., **112**, 8779 (2000).
- [82] J. Pittner, J. Chem. Phys., **118**, 10876 (2003).
- [83] J. Mášik, I. Hubač, Adv. Quant. Chem., **31**, 75(1999).
- [84] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Adv. Quantum Chem., **18**, 281 (1986)
- [85] J. Pittner, P. Nachtigall, P. Čársky, J. Mášik, I. Hubač, J. Chem. Phys., **110**, 10275 (2003).
- [86] J. Pittner, P. Nachtigall, P. Čársky, I. Hubač, J. Chem. Phys. A, **105**, 1354 (2001).
- [87] J. Pittner, J. Šmýdke, P. Čársky, I. Hubač, J.Mol.Struct.:THEOCHEM. **547**, 239 (2001).
- [88] J. Pittner, H. Valdes-González, R. J.Gdanitz, P. Čársky, Chem. Phys. Lett., **386**, 211 (2004).
- [89] I. Hubač, New Methods in Quantum Chemistry, 183 (1996).
- [90] I. Hubač, J. Mášik, P. Mach, J. Urban, P. Babiniec, Computational Chemistry: Reviews of Current Trends, **3**, 1 (1999).
- [91] J. Mášik, I. Hubač, Quantum Systems in Chemistry and Physics: Trends in Methods and Applications, 283 (1997).
- [92] J. Pittner, H. V. Gonzales, R. J. Gdanitz, P. Čársky, Chem. Phys. Lett., **386**, 211 (2004).
- [93] J. C. Sancho-Garcia, J. Pittner, P. Čársky, J. Chem. Phys., **112**, 8785 (2000).

- [94] P. Mach, J. Mášik, J. Urban, I. Hubač, *Mol. Phys.*, **94**, 173 (1998).
- [95] M. Tobita, S. A. Perra, M. Musiał, R. J. Bartlett, M. Nooijen, J. S. Lee, *J. Chem. Phys.*, **119**, 10713 (2003).
- [96] I. S. K. Kerkines, J. Pittner, P. Čársky, A. Mavridis, I. Hubač, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9733 (2002).
- [97] O. Demel, J. Pittner, P. Čársky, I. Hubač, *J. Chem. Phys. A*, **108**, 3125 (2004).
- [98] I. S. K. Kerkines, P. Čársky, A. Mavridis, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10148 (2005).
- [99] J. Pittner, P. Čársky, I. Hubač, *Int. J. Quantum Chem.*, **90**, 1031 (2002).
- [100] V. I. Teberekidis, I. S. K. Kerkines, C. A. Tsipis, P. Čársky, A. Mavridis, *Int. J. Quantum Chem.*, **102**, 762 (2005).
- [101] S. Kardahakis, J. Pittner, P. Čársky, A. Mavridis, *Int. J. Quantum Chem.*, **104**, 458 (2005).
- [102] J. Pittner, O. Demel, P. Čársky, I. Hubač, *Int. J. Mol. Sci.*, **2**, 281 (2001).
- [103] O. Rey-Puiggros, J. Pittner, P. Čársky, P. Stampfuß, W. Wenzel, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **68**, 2309 (2003).
- [104] J. Pittner, O. Demel, *J. Chem. Phys.*, **122**, 181101 (2005).
- [105] O. Demel, J. Pittner, *J. Chem. Phys.*, **124**, 144112 (2006).
- [106] O. Demel, J. Pittner, *J. Chem. Phys.*, **128**, 104108 (2008).
- [107] U. S. Mahapatra, B. Datta, D. Mukherjee, *J. Chem. Phys.*, **110** 6171 (1999).
- [108] U. S. Mahapatra, B. Datta, D. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.*, **299** 42 (1999).
- [109] M. Hanrath, *J. Chem. Phys.*, **123**, 84102 (2005).
- [110] S. Das, D. Mukherjee, M. Kállay, *J. Chem. Phys.*, **132**, 074103 (2010).
- [111] S. Das, D. Mukherjee, M. Kállay, *J. Chem. Phys.*, **133**, 234110 (2010).

- [112] K. Bhaskaran-Nair, O. Demel, J. Pittner, J. Chem. Phys., **129**, 184105 (2008).
- [113] K. Bhaskaran-Nair, O., J. Pittner, J. Chem. Phys., **132** 154105 (2010).
- [114] K. Bhaskaran-Nair, O. Demel, J. Pittner, J. Šmýdke, J. Chem. Phys., **134**, 154106 (2011).
- [115] R. Maitra, D. Datta, D. Mukherjee, Chem. Phys., **356**, 54 (2009).
- [116] U. S. Mahapatra, S. Chattopadhyay, J. Chem. Phys., **134**, 044113 (2011).
- [117] F. A. Evangelista, W. D. Allen, H. F. Schaeffer III, J. Chem. Phys., **125**, 154113 (2006).
- [118] F. A. Evangelista, E. Prochnow, J. Gauss, H. F. Schaeffer III, J. Chem. Phys., **132**, 074107 (2010).
- [119] F. A. Evangelista, A. C. Simmonett, W. D. Allen, H. F. Schaeffer III, J. Gauss, J. Chem. Phys., **128**, 124104 (2008).
- [120] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys., **53**, 1007 (1989).
- [121] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. J. Harrison, Chem. Phys., **96**, 6796 (1992).
- [122] K. P. Huber, G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 4. Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York (1979).
- [123] E. R. Davidson, D. Feller, Chem. Rev., **86**, 681 (1986).

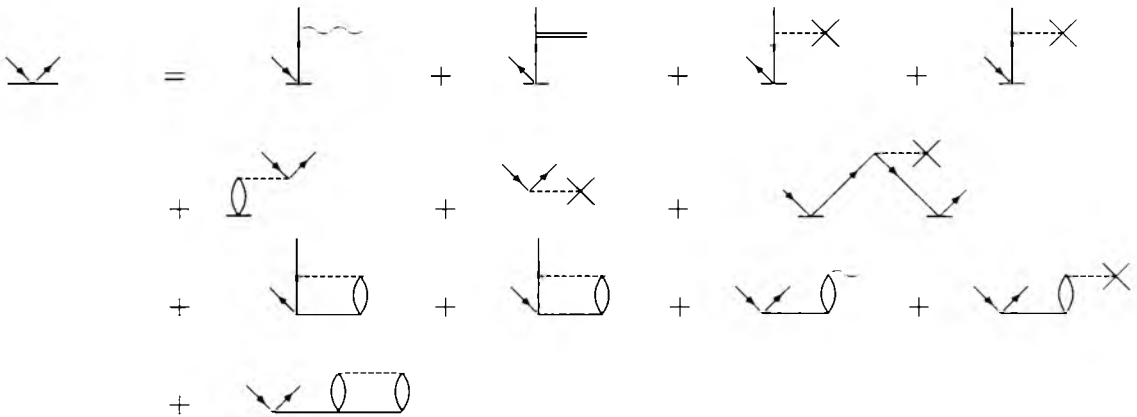


## 17 Załączniki

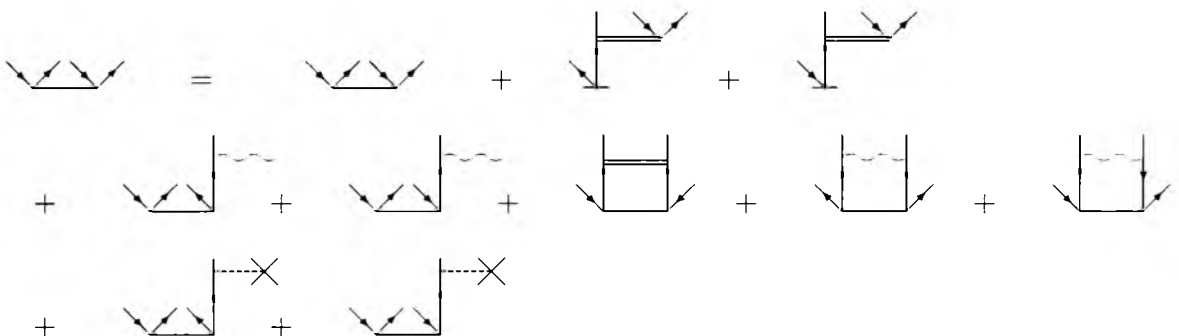
### Diagramatyczny obraz równań metody HS-MRCCSDT

#### A Człon główny

##### A.1 Wkład do równań na amplitudy $T_1$ — postać sfak- toryzowana



##### A.2 Wkład do równań na amplitudy $T_2$ — postać sfak- toryzowana



$$\begin{aligned}
& + \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} \\
& + \text{diagram 5} + \text{diagram 6}
\end{aligned}$$

The diagrams are Feynman diagrams for a process involving fermions and a scalar field. Diagrams 1 and 2 show a fermion line with a scalar loop. Diagrams 3 and 4 show a fermion line with a scalar loop and an external scalar line. Diagrams 5 and 6 show a fermion line with a scalar loop and an external fermion line.

### A.3 Wkład do równań na amplitudy $T_3$ — postać sfaktyzowana

$$\begin{aligned}
\text{diagram 1} &= \text{diagram 2} + \text{diagram 3} \\
&+ \text{diagram 4} + \text{diagram 5} \\
&+ \text{diagram 6} + \text{diagram 7} \\
&+ \text{diagram 8} + \text{diagram 9} + \text{diagram 10} \\
&+ \text{diagram 11} + \text{diagram 12} \\
&+ \text{diagram 13}
\end{aligned}$$

The diagrams are Feynman diagrams for a process involving fermions and a scalar field. Diagram 1 is the tree-level diagram. Diagrams 2 and 3 show a fermion line with a scalar loop. Diagrams 4 and 5 show a fermion line with a scalar loop and an external scalar line. Diagrams 6 and 7 show a fermion line with a scalar loop and an external fermion line. Diagrams 8, 9, and 10 show a fermion line with a scalar loop and an external scalar line. Diagrams 11 and 12 show a fermion line with a scalar loop and an external fermion line. Diagram 13 shows a fermion line with a scalar loop and an external fermion line.

## B Człon renormalizacyjny

### B.1 Wkład do równania na amplitudy $T_1$

#### B.1.1 Amplituda $t_i^a$

$$\text{diagram} =$$

$$\begin{aligned} & \text{diagram}_1 + \text{diagram}_2 + \text{diagram}_3 + \text{diagram}_4 + \text{diagram}_5 \\ & + \text{diagram}_6 + \text{diagram}_7 + \text{diagram}_8 \end{aligned}$$

#### B.1.2 Amplituda $t_\mu^a$

$$\text{diagram} =$$

$$\text{diagram}_1 + \text{diagram}_2 + \text{diagram}_3 + \text{diagram}_4 + \text{diagram}_5$$

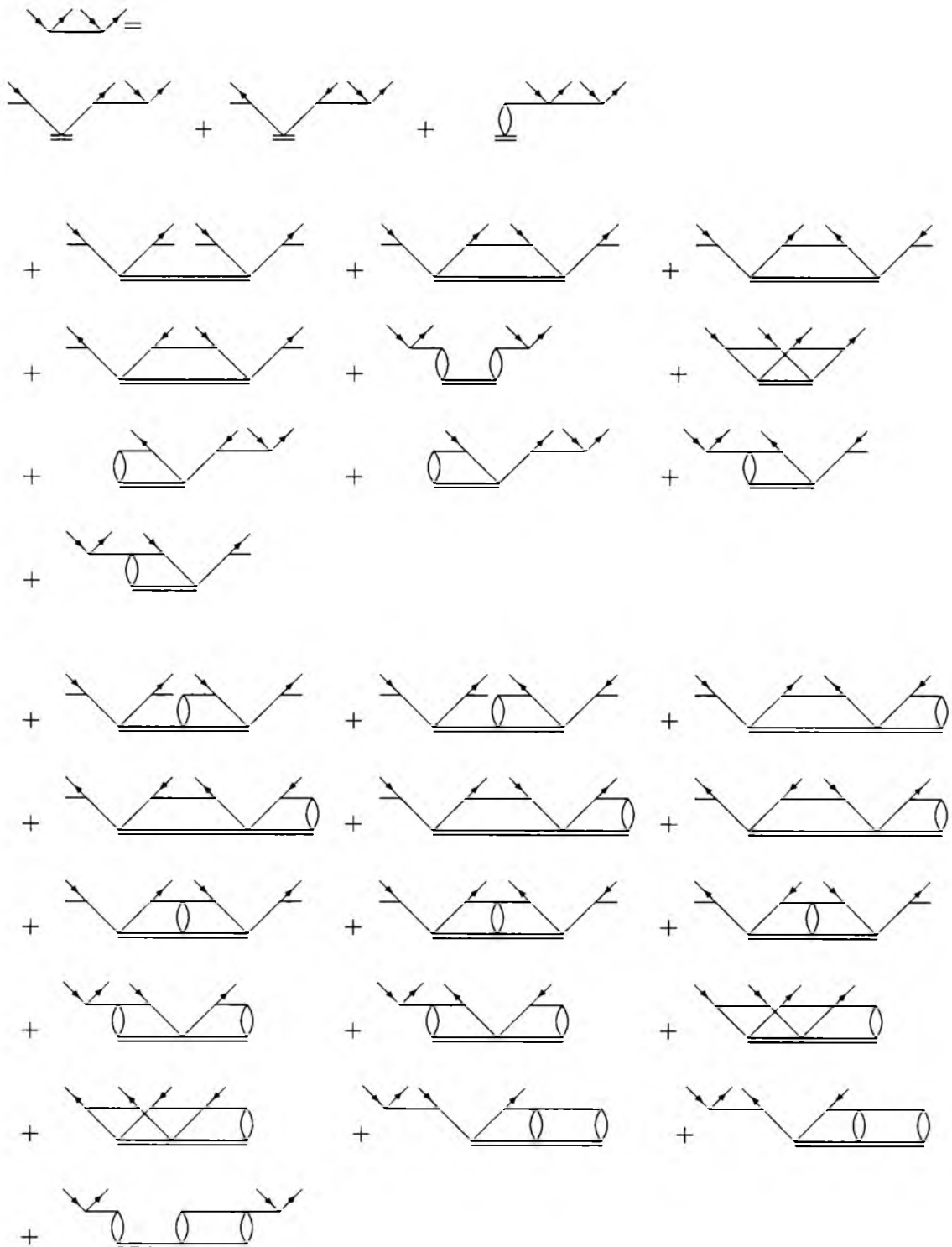
#### B.1.3 Amplituda $t_i^\alpha$

$$\text{diagram} =$$

$$\text{diagram}_1 + \text{diagram}_2 + \text{diagram}_3 + \text{diagram}_4 + \text{diagram}_5$$

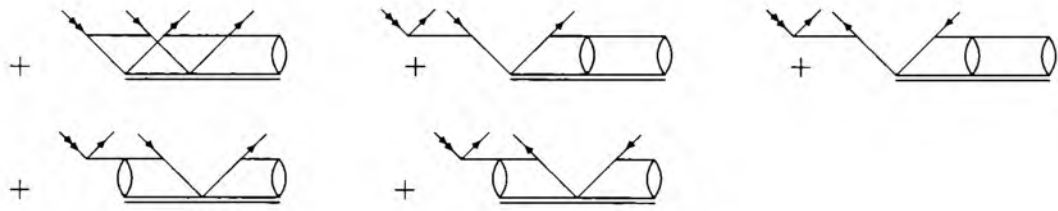
## B.2 Wkład do równania na amplitudy $T_2$

### B.2.1 Amplituda $t_{ij}^{ab}$



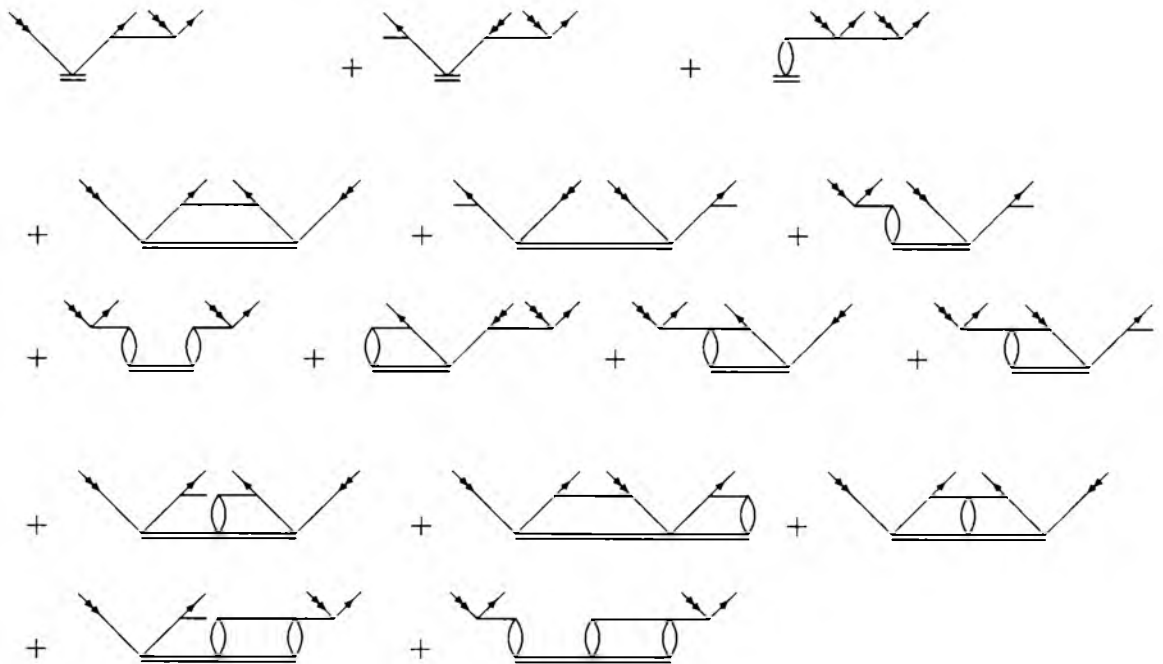
### B.2.2 Amplituda $t_{\mu j}^{ab}$ ( $t_{ij}^{\alpha b}$ )

[illegible]



### B.2.3 Amplituda $t_{\mu\nu}^{ab}$ ( $t_{ij}^{\alpha\beta}$ )

• amplituda  $\text{triangle} \left( \text{triangle} \right) =$

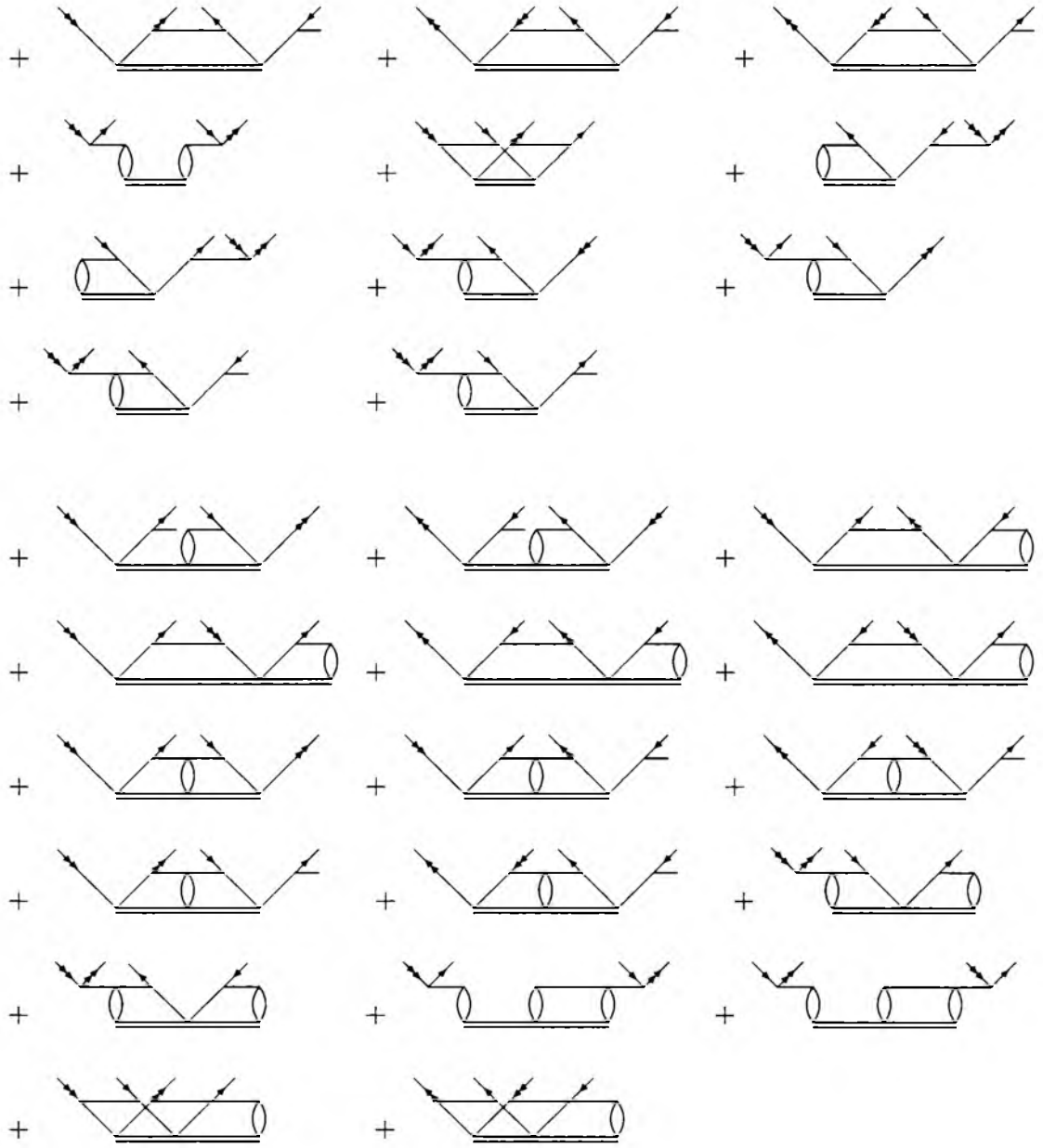


### B.2.4 Amplituda $t_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$ ( $t_{\mu j}^{\alpha\beta}$ )

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 1} \left( \text{Diagram 2} \right) = \\
 & \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} + \text{Diagram 5} \\
 & + \text{Diagram 6} + \text{Diagram 7} + \text{Diagram 8} \\
 & + \text{Diagram 9} \\
 & + \text{Diagram 10} + \text{Diagram 11} + \text{Diagram 12}
 \end{aligned}$$

### B.2.5 Amplituda $t_{\mu j}^{\alpha\beta}$

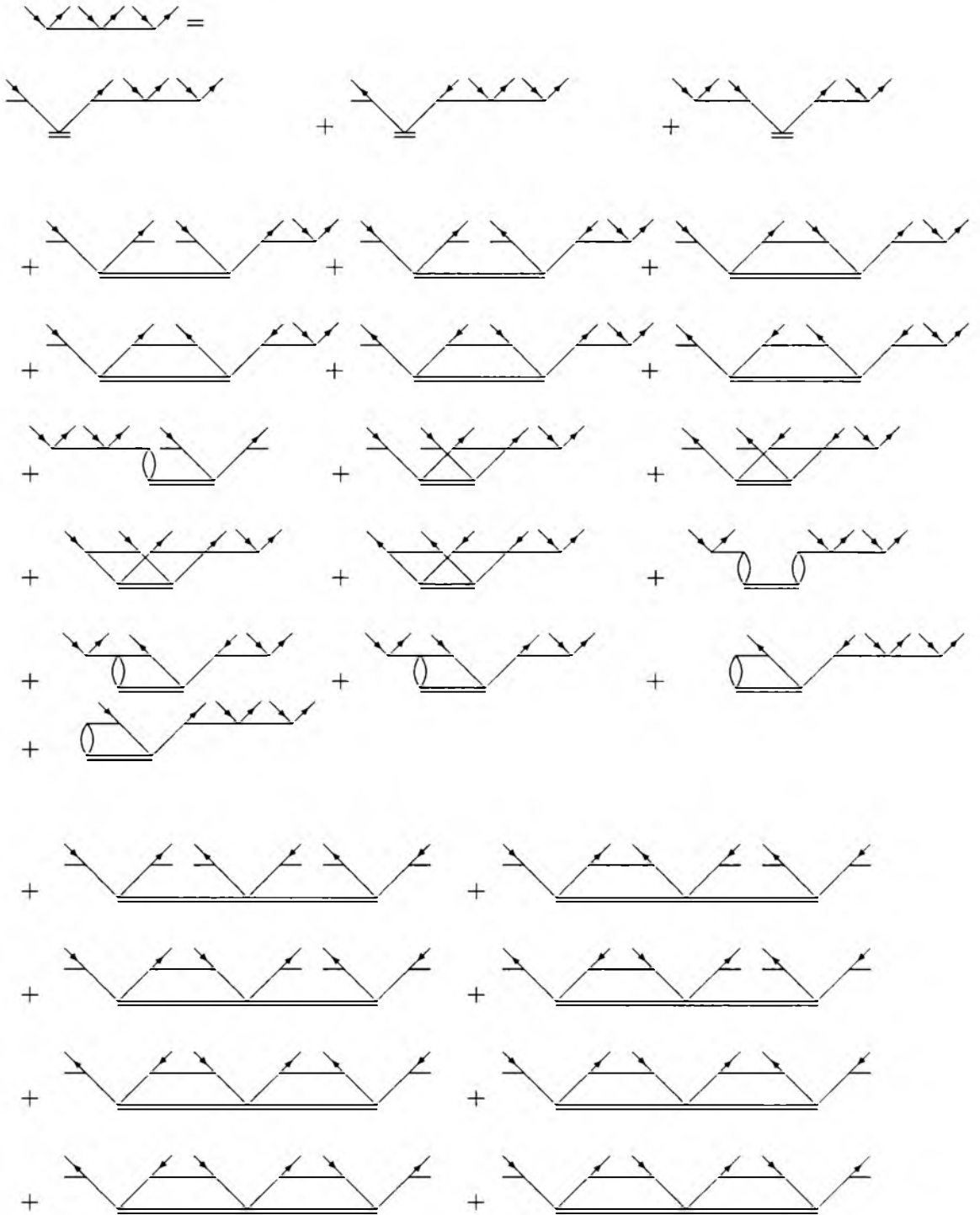
$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 1} = \\
 & \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} + \text{Diagram 5} \\
 & + \text{Diagram 6} \\
 & + \text{Diagram 7} + \text{Diagram 8} + \text{Diagram 9}
 \end{aligned}$$

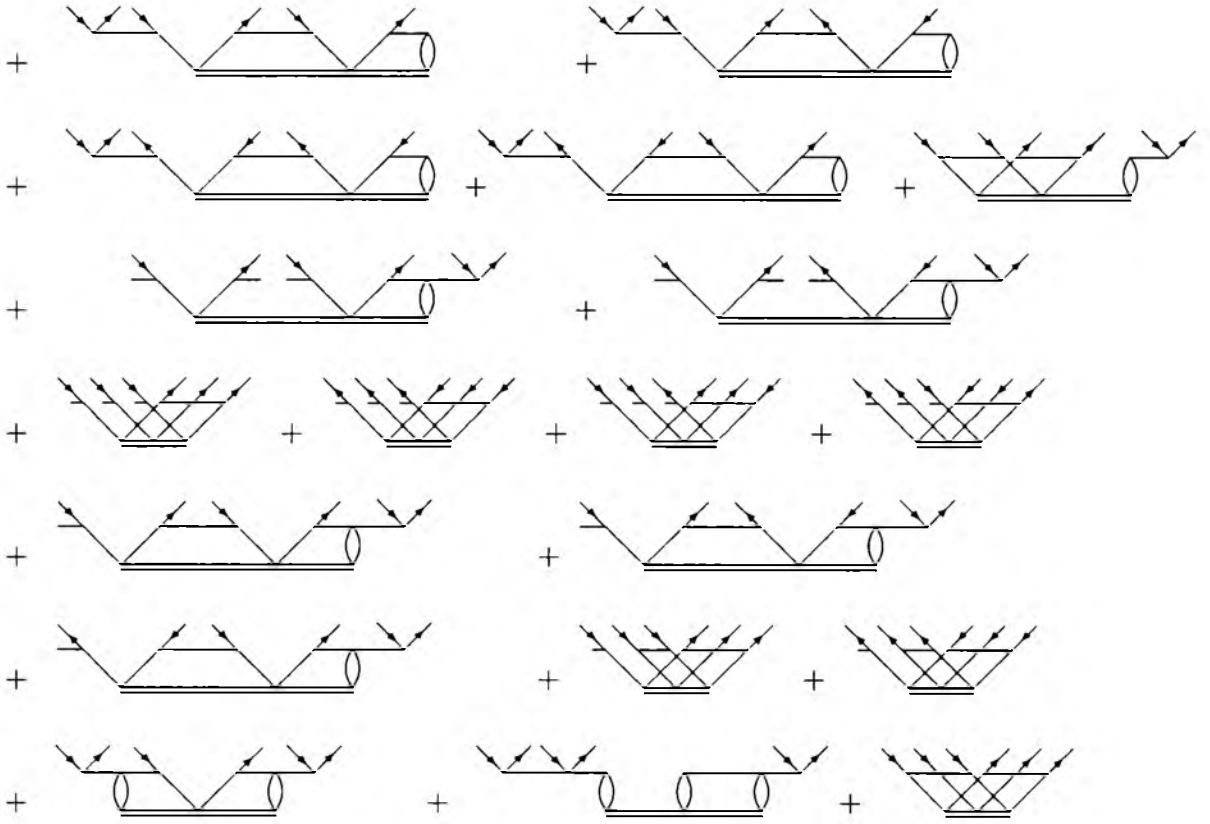




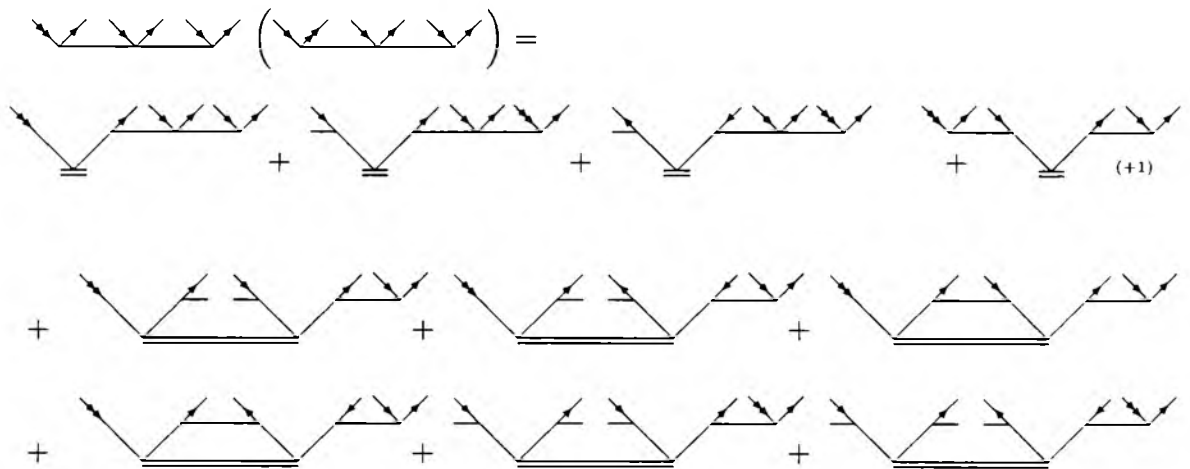
### B.3 Wkład do równania na amplitudy $T_3$

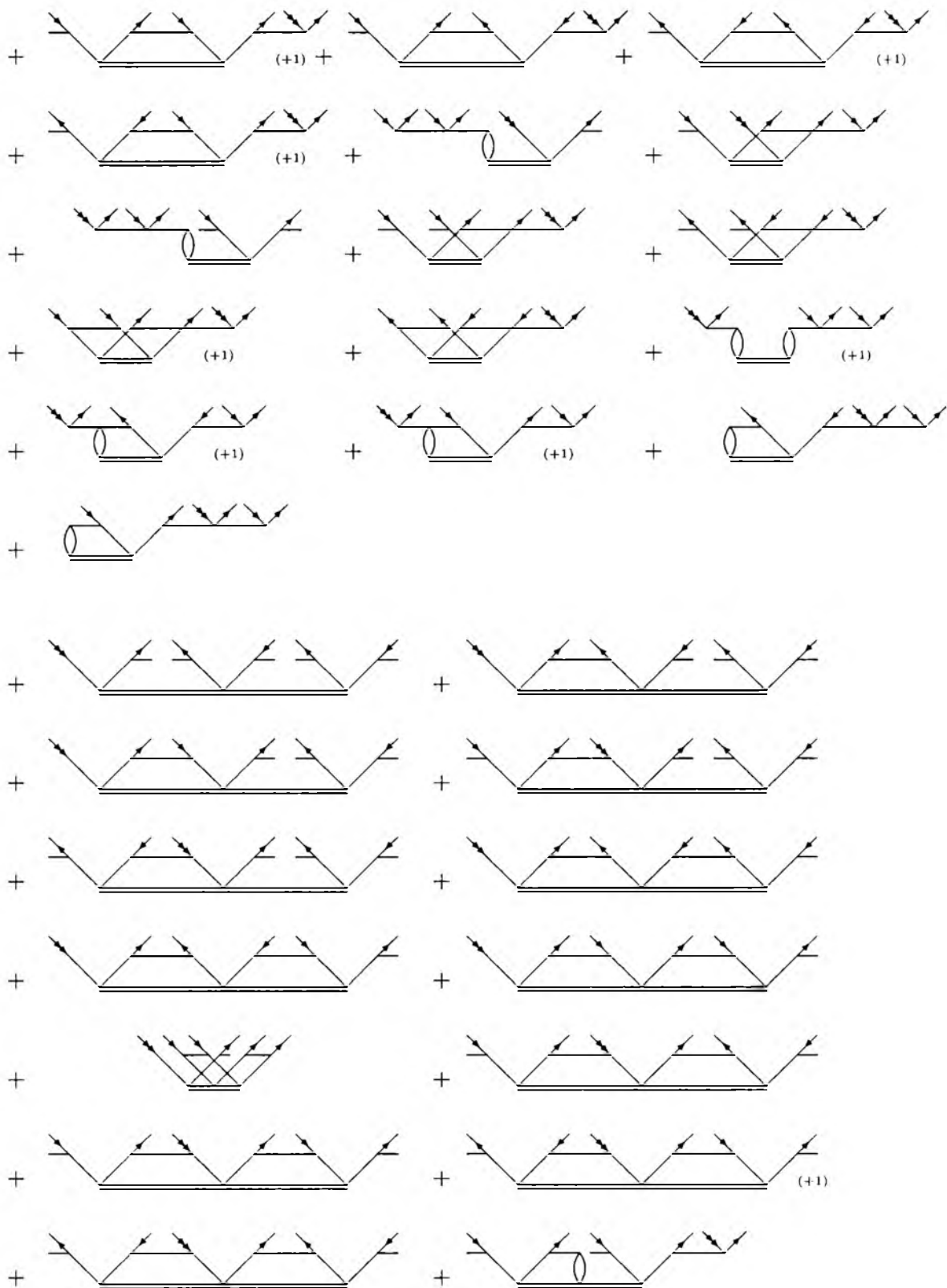
#### B.3.1 Amplituda $t_{ijk}^{abc}$





### B.3.2 Amplituda $t_{\mu ij}^{abc}$ ( $t_{ijk}^{abc}$ )

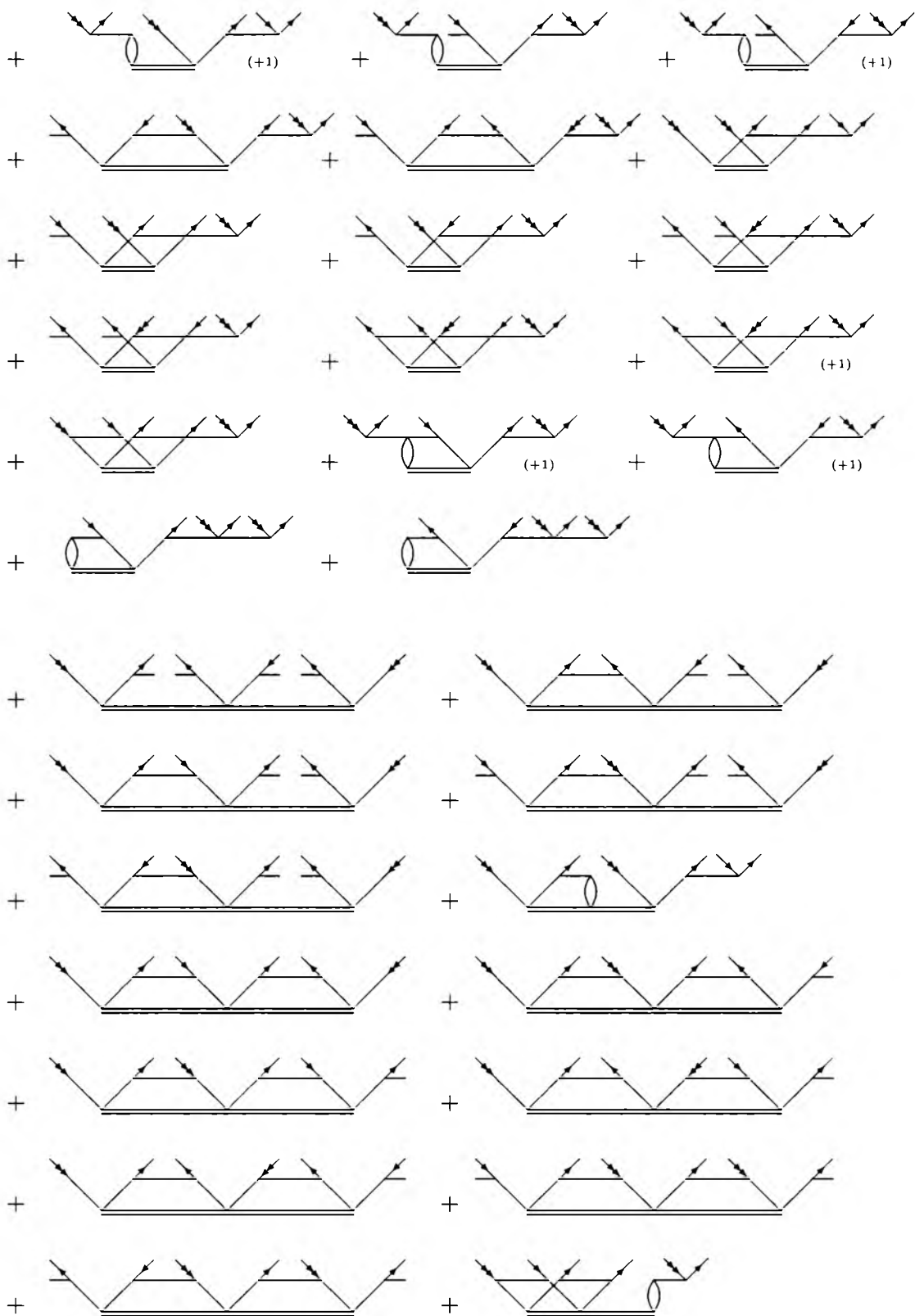


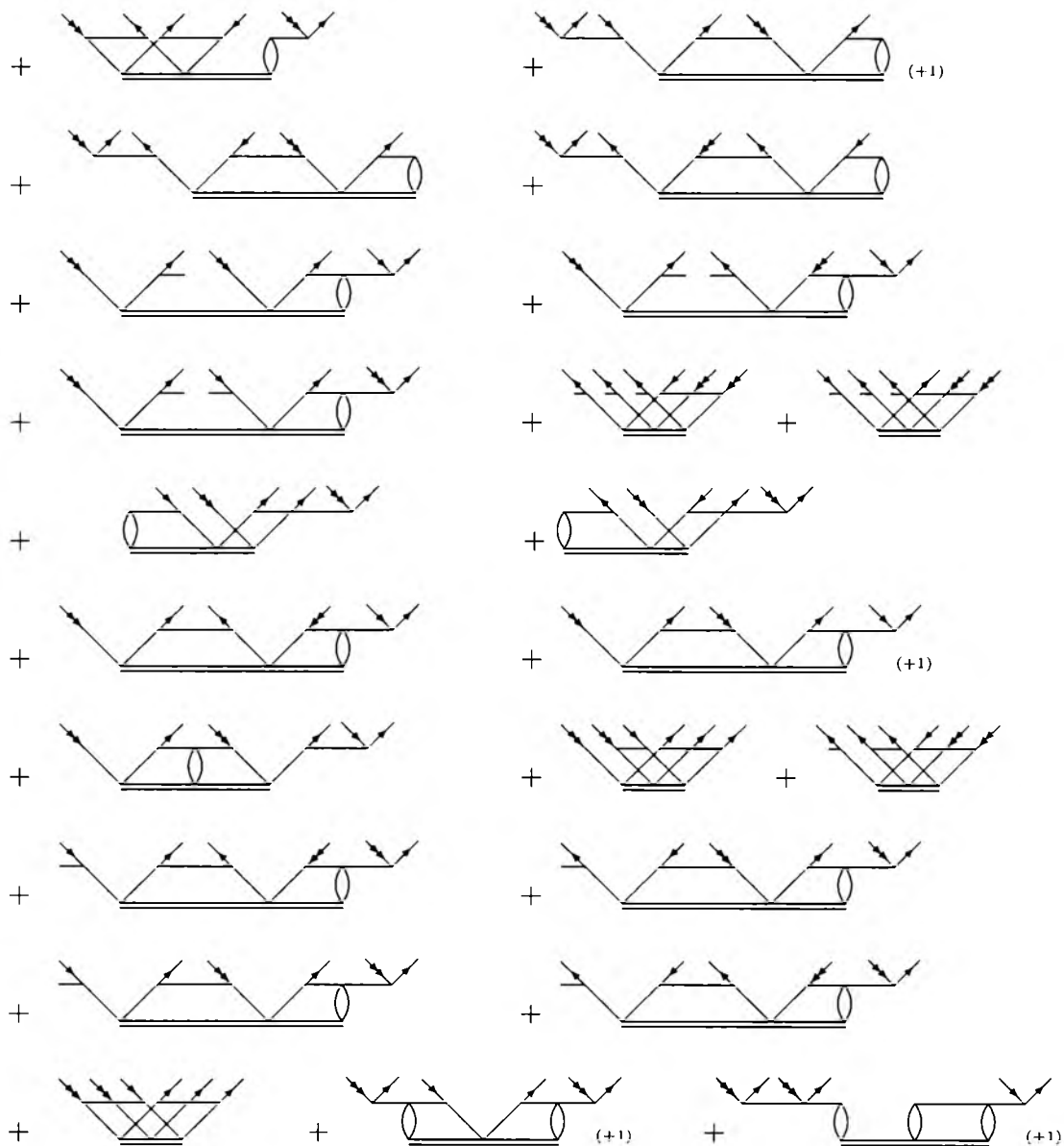


$$\begin{aligned}
& + \text{[diagram 1]} + \text{[diagram 2]} + \text{[diagram 3]} \\
& + \text{[diagram 4]} (+1) + \text{[diagram 5]} (+1) + \text{[diagram 6]} \\
& + \text{[diagram 7]} (+1) + \text{[diagram 8]} (+1) + \text{[diagram 9]} + \text{[diagram 10]} \\
& + \text{[diagram 11]} + \text{[diagram 12]} + \text{[diagram 13]} + \text{[diagram 14]} \\
& + \text{[diagram 15]} + \text{[diagram 16]} + \text{[diagram 17]} + \text{[diagram 18]} \\
& + \text{[diagram 19]} + \text{[diagram 20]} + \text{[diagram 21]} \\
& + \text{[diagram 22]} + \text{[diagram 23]} (+1) + \text{[diagram 24]} (+1)
\end{aligned}$$

### B.3.3 Amplituda $t_{\mu\nu k}^{abc}$ ( $t_{ijk}^{\alpha\beta c}$ )

$$\begin{aligned}
& \text{[diagram 1]} \left( \text{[diagram 2]} \right) = \\
& \text{[diagram 3]} + \text{[diagram 4]} + \text{[diagram 5]} + \text{[diagram 6]} (+1) \\
& + \text{[diagram 7]} + \text{[diagram 8]} + \text{[diagram 9]} \\
& + \text{[diagram 10]} + \text{[diagram 11]} (+1) + \text{[diagram 12]}
\end{aligned}$$





### B.3.4 Amplituda $t_{\mu\nu\xi}^{abc}$ ( $t_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$ )

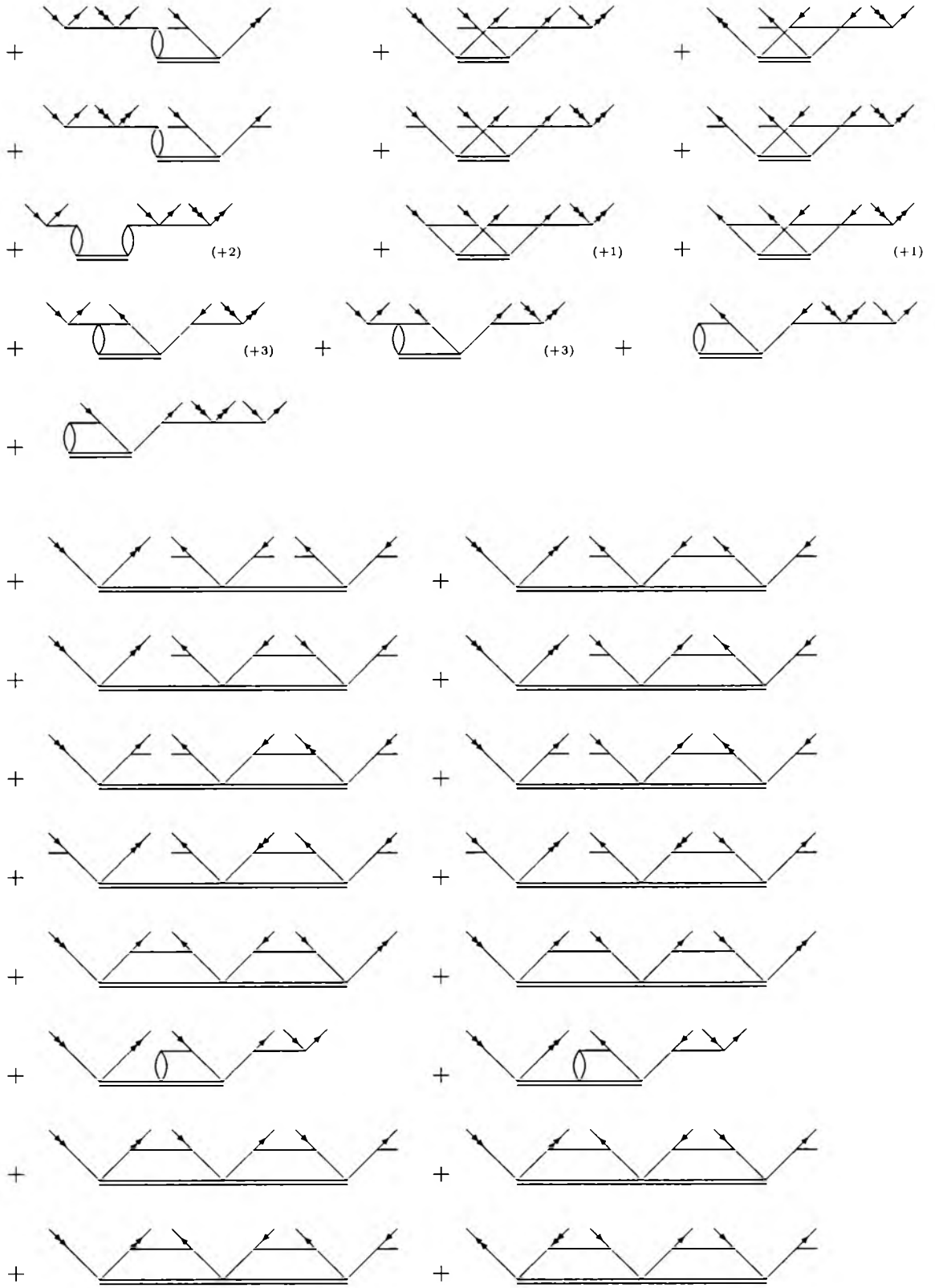
$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 1} \left( \text{Diagram 2} \right) = \\
 & \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} + \text{Diagram 5} \\
 & + \text{Diagram 6} + \text{Diagram 7} + \text{Diagram 8} \\
 & + \text{Diagram 9} + \text{Diagram 10} + \text{Diagram 11} \\
 & + \text{Diagram 12} + \text{Diagram 13} + \text{Diagram 14} \\
 & + \text{Diagram 15} + \text{Diagram 16} \\
 & + \text{Diagram 17} + \text{Diagram 18} \\
 & + \text{Diagram 19} + \text{Diagram 20} \\
 & + \text{Diagram 21} + \text{Diagram 22} \\
 & + \text{Diagram 23} + \text{Diagram 24} \\
 & + \text{Diagram 25} + \text{Diagram 26}
 \end{aligned}$$

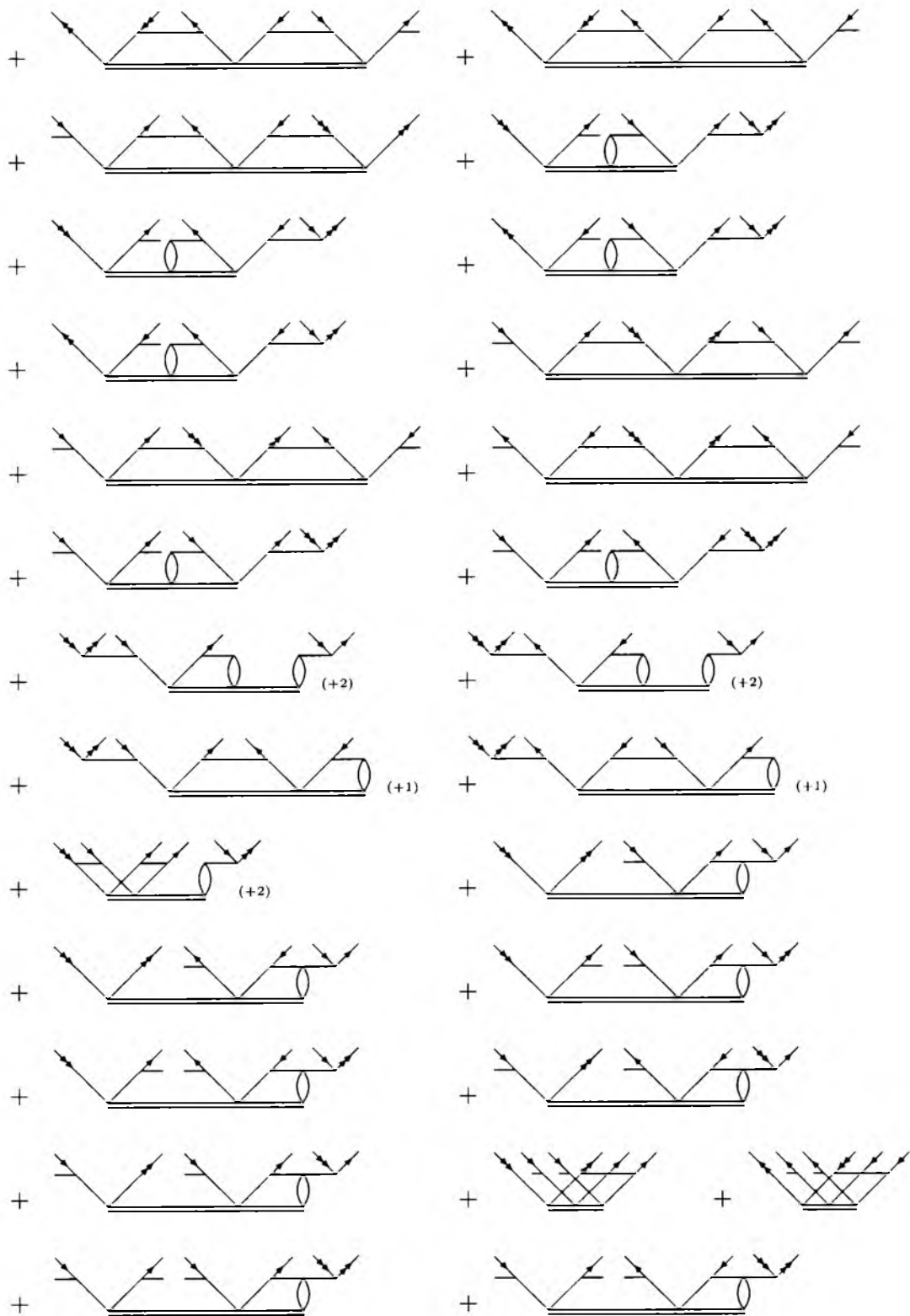
$$\begin{array}{cc}
+ & \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right. The top two lines are connected by a loop.] } \\
+ & \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right. The bottom two lines are connected by a loop.] } \\
+ & \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right. The left two lines are connected by a loop.] } \\
+ & \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right. The right two lines are connected by a loop.] }
\end{array}$$

### B.3.5 Amplituda $t_{\mu j k}^{\alpha b c}$

$$\begin{array}{l}
\text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } = \\
\text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } \\
+ \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } (+3) \\
+ \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } \\
+ \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } \\
+ \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } (+1) \\
+ \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } (+1) + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } \\
+ \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } (+2) + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } (+1) + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } (+2) \\
+ \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } (+1) + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] } + \text{[Diagram: A vertex with two incoming lines from the left and two outgoing lines to the right.] }
\end{array}$$



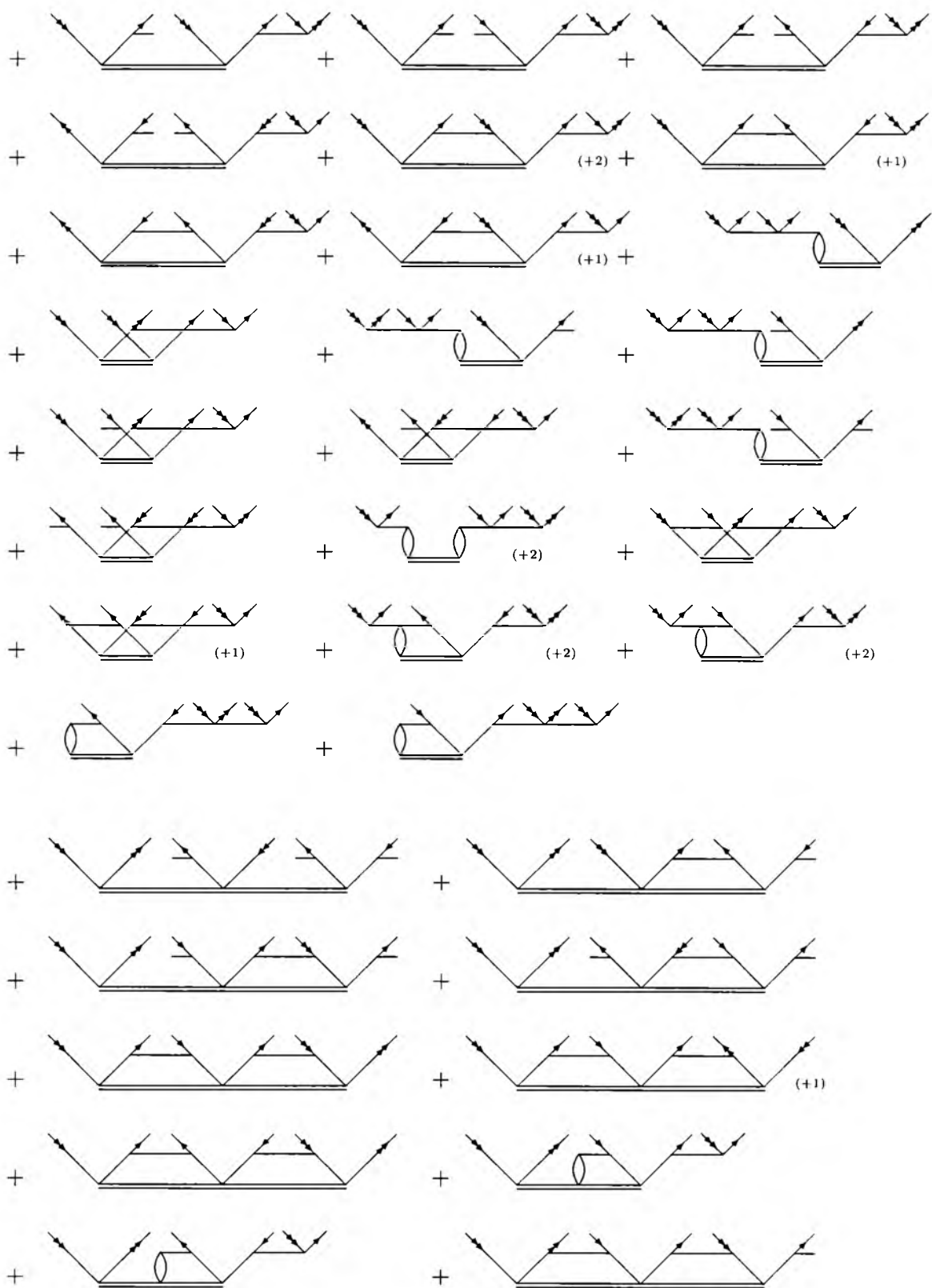


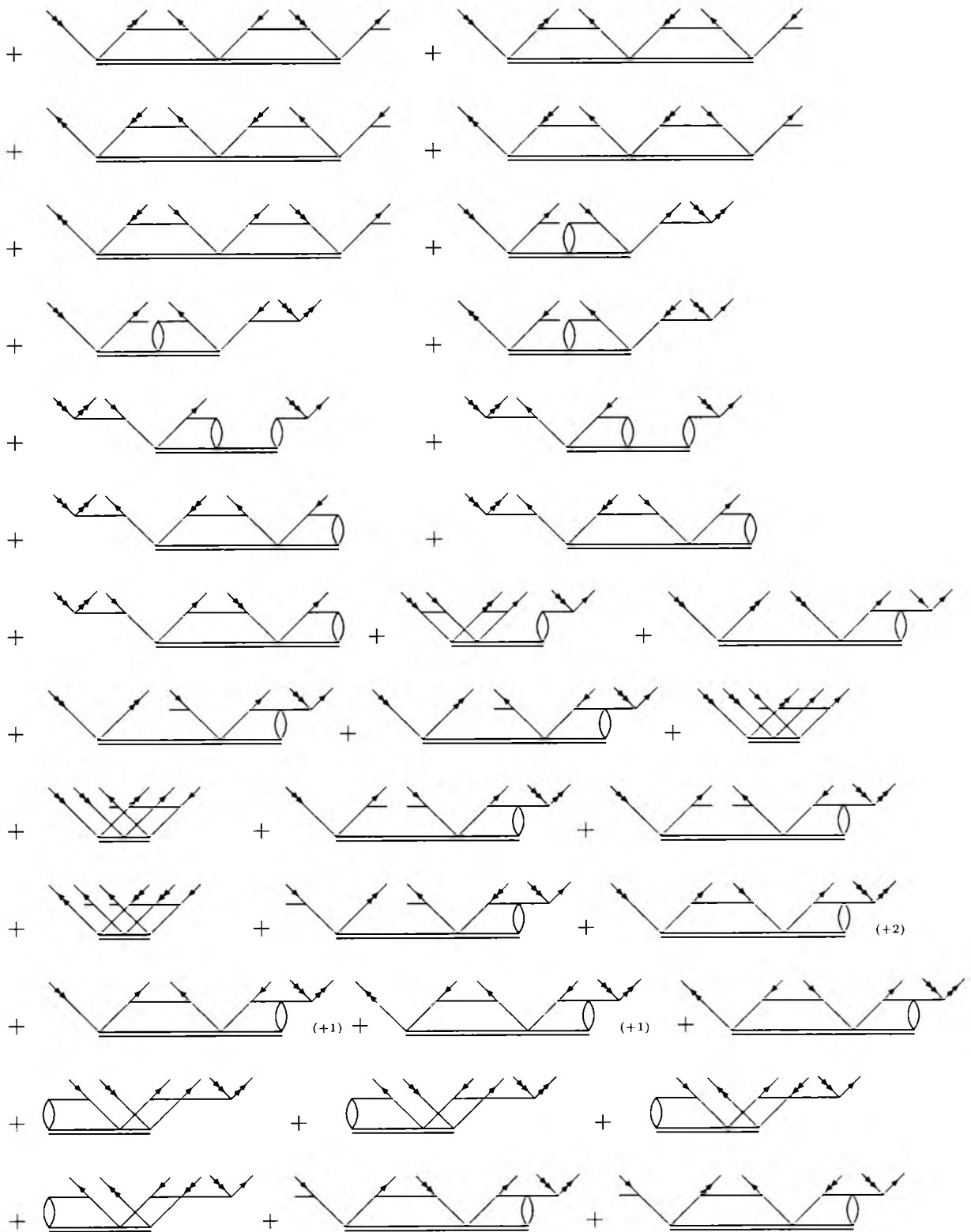


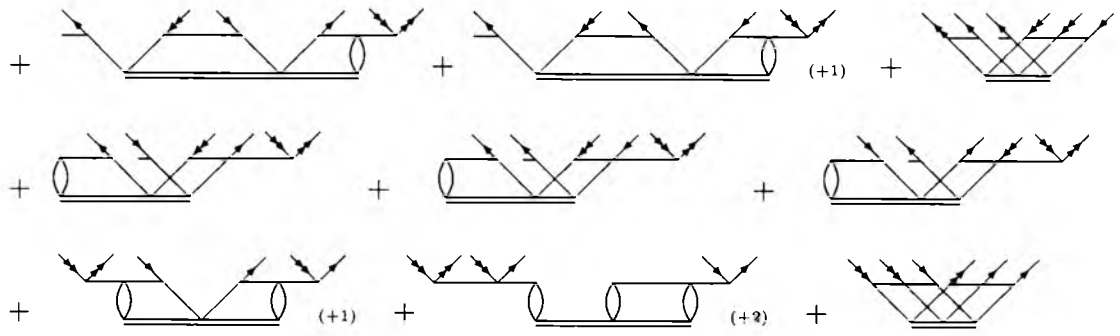
$$\begin{aligned}
& + \text{diagram} (+1) + \text{diagram} (+1) \\
& + \text{diagram} + \text{diagram} (+1) \\
& + \text{diagram} + \text{diagram} (+1) \\
& + \text{diagram} + \text{diagram} + \text{diagram} \\
& + \text{diagram} + \text{diagram} (+2) + \text{diagram} (+1) \\
& + \text{diagram} (+1) + \text{diagram} (+2) \\
& + \text{diagram} + \text{diagram} + \text{diagram} + \text{diagram} \\
& + \text{diagram} + \text{diagram} + \text{diagram} (+3) + \text{diagram}
\end{aligned}$$

### B.3.6 Amplituda $t_{\mu\nu k}^{\alpha bc}$ ( $t_{\mu j k}^{\alpha \beta c}$ )

$$\begin{aligned}
& \text{diagram} \left( \text{diagram} \right) = \\
& \text{diagram} + \text{diagram} + \text{diagram} + \text{diagram} \\
& + \text{diagram} (+3) \\
& + \text{diagram} + \text{diagram} + \text{diagram}
\end{aligned}$$

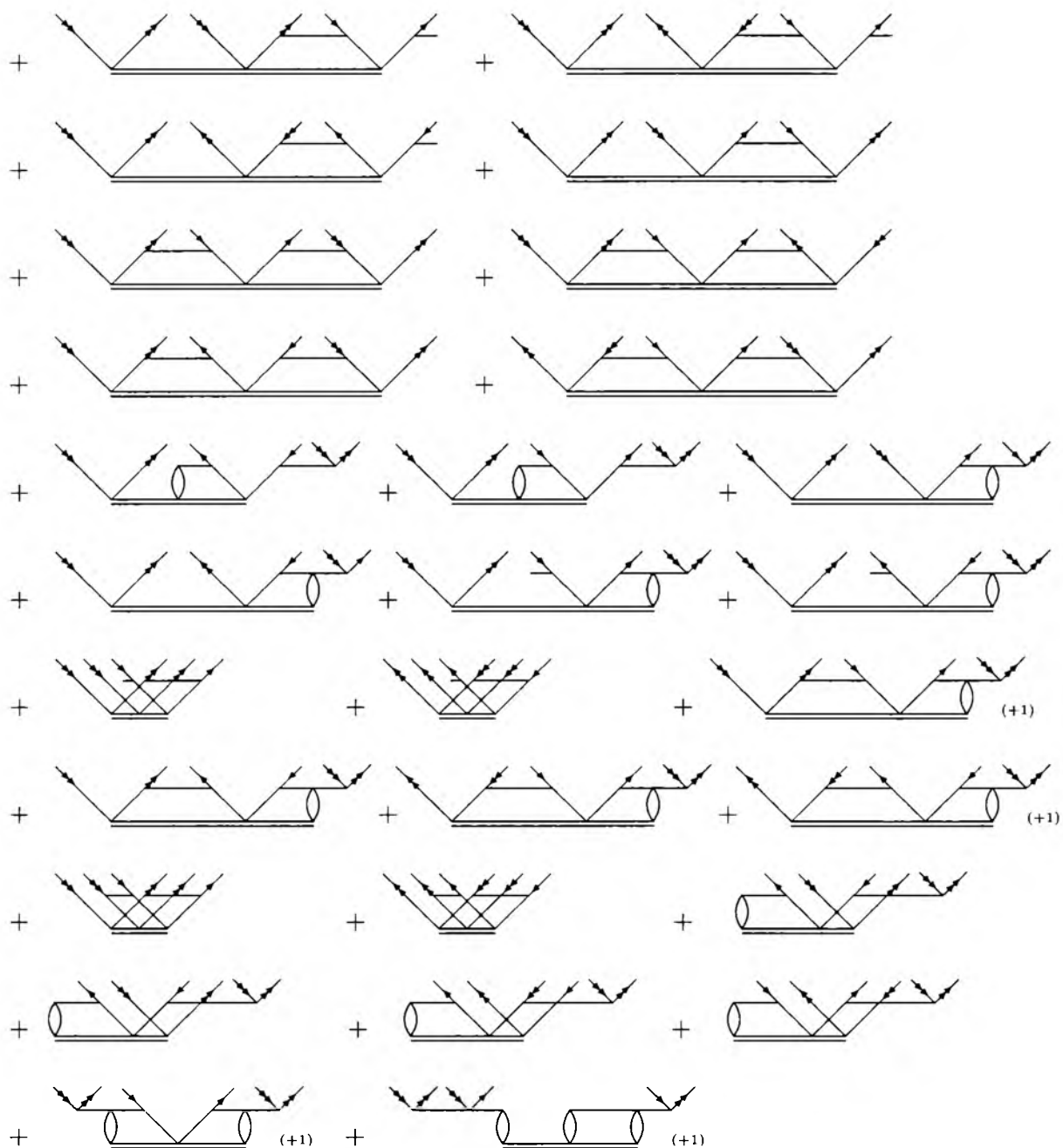






### B.3.7 Amplituda $t_{\mu\nu k}^{\alpha\beta c}$

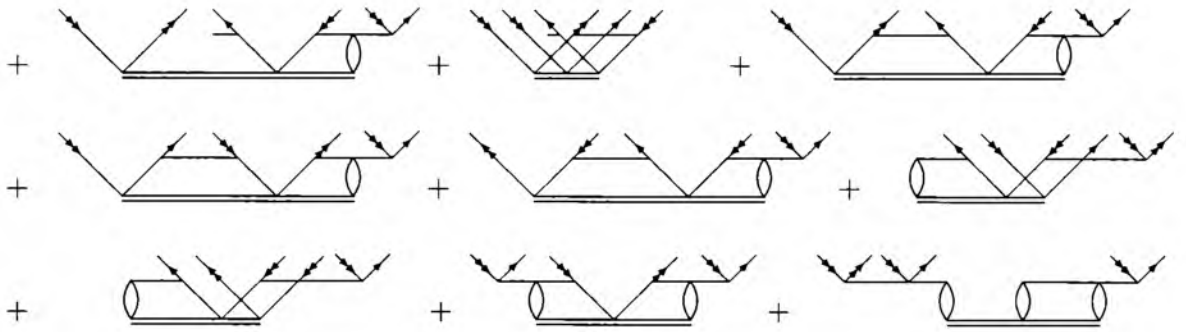
$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 1} = \\
 & \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} + \text{Diagram 5} \\
 & + \text{Diagram 6} \quad (+1) \\
 & + \text{Diagram 7} + \text{Diagram 8} + \text{Diagram 9} \\
 & + \text{Diagram 10} + \text{Diagram 11} + \text{Diagram 12} \\
 & + \text{Diagram 13} \quad (+1) + \text{Diagram 14} + \text{Diagram 15} \quad (+1) \\
 & + \text{Diagram 16} + \text{Diagram 17} + \text{Diagram 18} \\
 & + \text{Diagram 19} + \text{Diagram 20} + \text{Diagram 21} \quad (+1) \\
 & + \text{Diagram 22} + \text{Diagram 23} + \text{Diagram 24} \quad (+1) \\
 & + \text{Diagram 25} \quad (+1) + \text{Diagram 26} + \text{Diagram 27} \\
 & + \text{Diagram 28} + \text{Diagram 29}
 \end{aligned}$$





### B.3.8 Amplituda $t_{\mu\nu\xi}^{\alpha\beta\gamma}(t_{\mu jk}^{\alpha\beta\gamma})$

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram 1} \left( \text{Diagram 2} \right) = \\
 & \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} + \text{Diagram 5} + \text{Diagram 6} \\
 & + \text{Diagram 7} + \text{Diagram 8} + \text{Diagram 9} \\
 & + \text{Diagram 10} + \text{Diagram 11} + \text{Diagram 12} \quad (+1) \\
 & + \text{Diagram 13} + \text{Diagram 14} + \text{Diagram 15} \\
 & + \text{Diagram 16} + \text{Diagram 17} + \text{Diagram 18} \quad (+1) \quad (+1) \\
 & + \text{Diagram 19} \\
 & + \text{Diagram 20} + \text{Diagram 21} \\
 & + \text{Diagram 22} + \text{Diagram 23} \\
 & + \text{Diagram 24} + \text{Diagram 25} \\
 & + \text{Diagram 26} + \text{Diagram 27} + \text{Diagram 28}
 \end{aligned}$$



### B.3.9 Amplituda $t_{\mu\nu\xi}^{\alpha\beta c}$ ( $t_{\mu\nu k}^{\alpha\beta\gamma}$ )

$$\text{Diagram 1} \left( \text{Diagram 2} \right) =$$

